
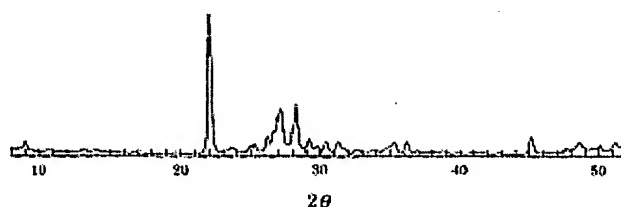


**Catalyst for ammoxidation of propane or isobutane to (meth)acrylonitrile**

**Patent number:** DE19835247  
**Publication date:** 1999-02-11  
**Inventor:** KOMADA SATORU (JP); HINAGO HIDENORI (JP)  
**Applicant:** ASAHI CHEMICAL IND (JP)  
**Classification:**  
- international: C07C253/24; C07C255/08  
- european: B01J23/20, B01J27/057T, C07C253/24  
**Application number:** DE19981035247 19980804  
**Priority number(s):** JP19970222041 19970805; JP19970355496 19971224

**Also published as:** US6063728 (A)**Abstract of DE19835247**

An ammoxidation catalyst for the production of (meth)acrylonitrile from propane or isobutane by gas-phase ammoxidation, comprising a mixed oxide of formula:  $\text{Mo}_{1.0}\text{V}_p\text{X}_q\text{Nb}_r\text{ZsO}_n$  (1); (in which X = tellurium and/or antimony; Z = tantalum, tungsten, chromium, titanium, zirconium, bismuth, tin, hafnium, manganese, rhenium, iron, ruthenium, cobalt, rhodium, nickel, palladium, platinum, silver, zinc, boron, aluminium, gallium, indium, germanium, lead, phosphorus, selenium, rare earth metal and/or alkaline earth metal;  $p = 0.1-0.6$ ;  $q = 0.01-0.6$ ;  $r = 0.01-0.6$ ;  $s = 0-1$ ;  $n =$  a number dictated by the valency requirements of the other elements). The oxide (1) shows an X-ray diffraction pattern which meets requirements:  $0.40 \leq R \leq 0.75$  (2), where  $R = P1/(P1 + P2)$  (3); (in which P1 and P2 are the intensities of peaks 1 and 2 which occur at diffraction angles ( $2\theta$ ) of  $27.3 \pm 0.3^\circ$  and  $28.2 \pm 0.3^\circ$  respectively). Also claimed is production process for acrylonitrile or methacrylonitrile by the gas-phase reaction of propane or isobutane with ammonia and molecular oxygen in presence of catalyst (1).



Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

5



⑮ **BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 198 35 247 A 1**

⑤ Int. Cl.<sup>6</sup>:  
**C 07 C 253/24**  
C 07 C 255/08

②① Aktenzeichen: 198 35 247.6  
②② Anmeldetag: 4. 8. 98  
④③ Offenlegungstag: 11. 2. 99

**DE 198 35 247 A 1**

③① Unionspriorität:  
9-222041 05. 08. 97 JP  
9-355496 24. 12. 97 JP

⑦① Anmelder:  
Asahi Kasei Kogyo K.K., Osaka, JP.

⑦④ Vertreter:  
Strehl, Schübel-Hopf & Partner, 80538 München

⑦② Erfinder:  
Hinago, Hidenori, Kurashiki, Okayama, JP;  
Komada, Satoru, Yokohama, Kanagawa, JP

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤④ Ammonoxidationskatalysator zur Verwendung bei der Herstellung von Acrylnitril oder Methacrylnitril aus Propan oder Isobutan durch Ammonoxidation

⑤⑦ Es wird ein Ammonoxidationskatalysator bereitgestellt, der ein Verbundoxid aus Mo, V, Nb und mindestens ein aus der Gruppe Te und Sb ausgewähltes Element enthält, wobei der Verbundkatalysator ein Röntgenbeugungsmuster aufweist, das die folgende Beziehung erfüllt:

$0,40 \leq R \leq 0,75$   
worin R das durch die folgende Formel definierte Intensitätsverhältnis bedeutet:

$$R = P_1 / (P_1 + P_2)$$

worin  $P_1$  und  $P_2$  die Intensitäten des Peaks 1 und des Peaks 2 bei Beugungswinkeln ( $2\theta$ ) von  $27,3^\circ \pm 0,3^\circ$  bzw.  $28,2^\circ \pm 0,3^\circ$  bedeuten.

Bei Verwendung des erfindungsgemäßen Ammonoxidationskatalysators lassen sich nicht nur Acrylnitril oder Methacrylnitril in hoher Ausbeute erhalten, sondern es läßt sich auch eine oxidative Zersetzung des als Ausgangsmaterial verwendeten Ammoniaks zu Stickstoff in wirksamer Weise unterdrücken, wodurch sich eine verbesserte Verwertung des als Ausgangsmaterial verwendeten Ammoniaks ergibt.

**DE 198 35 247 A 1**

## Beschreibung

## Technischer Hintergrund der Erfindung

## Gebiet der Erfindung

Die vorliegende Erfindung betrifft einen Ammonoxidationskatalysator zur Verwendung bei der Herstellung von Acrylnitril oder Methacrylnitril aus Propan oder Isobutan durch Ammonoxidation in der Gasphase. Insbesondere betrifft die Erfindung einen Ammonoxidationskatalysator, der ein Verbundoxid umfaßt, das einen Gehalt an bestimmten Elementbestandteilen in bestimmten Atomverhältnissen aufweist und ein Röntgenbeugungsmuster zeigt, in dem die Intensitäten von zwei Peaks mit Beugungswinkeln ( $2\theta$ ) von  $27,3 \pm 0,3^\circ$  bzw.  $28,2 \pm 0,3^\circ$  zueinander in einem bestimmten Verhältnis stehen. Durch Verwendung des erfindungsgemäßen Ammonoxidationskatalysators lassen sich nicht nur Acrylnitril oder Methacrylnitril in hoher Ausbeute herstellen, sondern es läßt sich auch eine oxidative Zersetzung des Ammoniakausgangsmaterials zu Stickstoff in wirksamer Weise unterdrücken, wodurch eine verbesserte Verwertung des Ammoniaks als Ausgangsmaterial ermöglicht wird. Ferner betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung von Acrylnitril oder Methacrylnitril unter Verwendung eines derartigen hervorragenden Ammonoxidationskatalysators.

## Stand der Technik

Ein Verfahren zur Herstellung von Acrylnitril oder Methacrylnitril durch Ammonoxidation von Propylen oder Isobutylen ist bekannt. In letzter Zeit hat als Ersatz für ein derartiges Verfahren unter Verwendung von Propylen oder Isobutylen ein Verfahren Beachtung gefunden, bei dem Acrylnitril oder Methacrylnitril durch katalytische Gasphasen-Ammonoxidation von Propan oder Isobutan hergestellt werden, d. h. durch eine katalytische Gasphasenreaktion von Propan oder Isobutan mit Ammoniak und molekularem Sauerstoff. Ferner wurden zahlreiche Vorschläge in bezug auf Katalysatoren zur Verwendung bei der Ammonoxidation von Propan oder Isobutan gemacht.

Beispielsweise sind als Katalysatoren zur Verwendung bei der Herstellung von Acrylnitril oder Methacrylnitril durch Ammonoxidation von Propan oder Isobutan Oxidkatalysatoren mit einem Gehalt an Molybdän, Vanadium, Niob und Tellur bekannt. Derartige Oxidkatalysatoren sind in US-5 049 692, US-5 231 214, US-5 281 745, US-5 422 328, JP-A-6-227819, JP-A-7-144132, JP-A-7-232071, JP-A-8-57319 und JP-A-8-141401 beschrieben.

Ferner sind Oxidkatalysatoren mit einem Gehalt an Molybdän, Vanadium, Antimon und Niob in EP-A-767 164 und JP-A-5-213848 beschrieben.

Außerdem sind Oxidkatalysatoren mit einem Gehalt an Vanadium und Antimon in US-4 760 159 und US-4 797 381 beschrieben.

Unter den vorerwähnten Druckschriften beschreiben US-5 281 745 und US-5 422 328 jeweils einen kristallinen Metalloxidkatalysator, der ein Röntgenbeugungsmuster mit Peaks bei Beugungswinkeln ( $2\theta$ ) von  $22,1 \pm 0,3^\circ$ ,  $28,2 \pm 0,3^\circ$ ,  $36,2 \pm 0,3^\circ$ ,  $45,2 \pm 0,3^\circ$  bzw.  $50,0 \pm 0,3^\circ$  aufweist. JP-A-6-227819 beschreibt einen kristallinen Metalloxidkatalysator, der ein Röntgenbeugungsmuster mit Peaks bei Beugungswinkeln ( $2\theta$ ) von  $22,1 \pm 0,5^\circ$ ,  $28,2 \pm 0,5^\circ$ ,  $36,2 \pm 0,5^\circ$ ,  $45,2 \pm 0,5^\circ$  und  $50,0 \pm 0,5^\circ$  aufweist. JP-A-7-232071 beschreibt einen kristallinen Metalloxidkatalysator mit einem Röntgenbeugungsmuster, das Peaks bei Beugungswinkeln ( $2\theta$ ) von  $9,0 \pm 0,3^\circ$ ,  $22,1 \pm 0,3^\circ$ ,  $27,3 \pm 0,3^\circ$ ,  $29,2 \pm 0,3^\circ$  und  $35,4 \pm 0,3^\circ$  aufweist. Jedoch finden sich in keiner dieser Druckschriften Ausführungen über das Intensitätsverhältnis der Peaks, die bei Beugungswinkeln ( $2\theta$ ) von  $27,3 \pm 0,3^\circ$  und  $28,2 \pm 0,3^\circ$  auftreten.

Die in diesen Druckschriften beschriebenen Oxidkatalysatoren sind insofern nachteilig, als keiner dieser Katalysatoren eine zufriedenstellend hohe Ausbeute an Acrylnitril oder Methacrylnitril bei der Ammonoxidation von Propan oder Isobutan liefert.

Applied Catalysis A General, Bd. 157 (1997), S. 143-172, führt aus, daß im Verlauf der Ammonoxidation von Propan Ammoniak, das einen der gasförmigen Ausgangsmaterialien für die Ammonoxidation darstellt, nicht nur in Acrylnitril als erwünschtes Produkt, sondern unvermeidlicherweise auch in Nebenprodukte, wie Acetonitril und Cyanwasserstoffsäure, umgewandelt wird, und oxidativ zu Stickstoff zersetzt wird. Die herkömmlichen Katalysatoren zur Verwendung bei der Ammonoxidation von Propan oder Isobutan werfen insofern Schwierigkeiten auf, als während der Ammonoxidation in hohem Maße eine Zersetzung von Ammoniak zu Stickstoff auftritt. Daher ist es wünschenswert, einen verbesserten Katalysator zu entwickeln, der den Vorteil aufweist, daß die Zersetzung von Ammoniak während der Ammonoxidation unterdrückt werden kann, was eine wirksame Verwertung des als Ausgangsmaterial verwendeten Ammoniaks für die Ammonoxidation von Propan oder Isobutan ermöglicht.

US-5 534 650 beschreibt ein Verfahren zur Durchführung einer Ammonoxidation eines Alkans, bei dem gasförmiges Ammoniak in einen Reaktor aus einer Mehrzahl von im Reaktor vorgesehenen Ammoniak-einlaßöffnungen so eingespeist wird, daß das eingespeiste Ammoniak in wirksamer Weise für die Ammonoxidationsreaktion verwertet wird. Jedoch ist dieses Verfahren nicht nur insofern nachteilig, als aufgrund der Verwendung einer komplizierten Einrichtung teure Arbeitsschritte erforderlich sind, sondern auch insofern, als sich eine zufriedenstellende Wirkung in bezug auf die Unterdrückung der Ammoniakzersetzung nicht erzielen läßt.

## Zusammenfassende Darstellung der Erfindung

Bei dieser Sachlage haben die Erfinder umfangreiche und eingehende Untersuchungen im Hinblick auf die Entwicklung eines verbesserten Katalysators zur Verwendung bei der Herstellung von Acrylnitril oder Methacrylnitril aus Propan oder Isobutan durch Ammonoxidation in der Gasphase durchgeführt, wobei das Verfahren eine Ammonoxidation ermöglichen soll, bei der nicht nur eine hohe Ausbeute an Acrylnitril oder Methacrylnitril erreichbar ist, sondern auch eine Zersetzung des als Ammoniak verwendeten Ausgangsmaterials zu Stickstoff in wirksamer Weise unterdrückt werden kann, was eine verbesserte Verwertung des als Ausgangsmaterial eingesetzten Ammoniaks ermöglicht. Dabei wurde

überraschenderweise festgestellt, daß sich die vorstehenden Ziele mit einem Ammonoxidationskatalysator erreichen lassen, der ein Verbundoxid umfaßt, das bestimmte Elementbestandteile in bestimmten Atomverhältnissen enthält und das ein Röntgenbeugungsmuster aufweist, das die folgende Beziehung erfüllt:

$$0,40 \leq R \leq 0,75$$

worin R das durch die folgende Formel definierte Intensitätsverhältnis bedeutet:

$$R = P_1 / (P_1 + P_2)$$

worin  $P_1$  und  $P_2$  die Intensitäten des Peaks 1 und des Peaks 2 bei Beugungswinkeln ( $2\theta$ ) von  $27,3 \pm 0,3^\circ$  bzw.  $28,2 \pm 0,3^\circ$  bedeuten.

Die vorliegende Erfindung wurde auf der Grundlage dieses Befunds fertiggestellt.

Demzufolge ist es eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung, einen Ammonoxidationskatalysator zur Verwendung bei der Herstellung von Acrylnitril oder Methacrylnitril aus Propan oder Isobutan durch Ammonoxidation in der Gasphase bereitzustellen, das nicht nur den Vorteil zeigt, daß sich Acrylnitril oder Methacrylnitril in hohen Ausbeuten herstellen lassen, sondern auch den Vorteil, daß eine oxidative Zersetzung des als Ausgangsmaterial eingesetzten Ammoniaks zu Stickstoff in wirksamer Weise unterdrückt werden kann. Auf diese Weise wird eine verbesserte Verwertung des als Ausgangsmaterial verwendeten Ammoniaks ermöglicht.

Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein Verfahren zur Herstellung von Acrylnitril oder Methacrylnitril aus Propan oder Isobutan durch Ammonoxidation unter Verwendung eines derartigen hervorragenden Katalysators bereitzustellen.

Die vorstehend genannten und weitere Aufgaben, Merkmale und Vorteile der vorliegenden Erfindung ergeben sich für den Fachmann aus der folgenden ausführlichen Beschreibung in Verbindung mit der beigefügten Zeichnung und den Ansprüchen.

#### Kurze Beschreibung der Zeichnung

Es zeigen:

Fig. 1 ein Röntgenbeugungsmuster (nachstehend häufig kurz als "XRD-Muster" bezeichnet) des in Beispiel 1 erhaltenen Ammonoxidationskatalysators;

Fig. 2 eine vergrößerte Darstellung des XRD-Musters von Fig. 1 im Bereich von etwa  $25$  bis etwa  $29^\circ$  des Beugungswinkels ( $2\theta$ ) zur Erläuterung der Art und Weise, wie der Wert für das Intensitätsverhältnis R erhalten wird;

Fig. 3 ein XRD-Muster des in Beispiel 3 erhaltenen Ammonoxidationskatalysators;

Fig. 4 ein XRD-Muster des in Vergleichsbeispiel 1 erhaltenen Ammonoxidationskatalysators;

Fig. 5 ein XRD-Muster des in Vergleichsbeispiel 4 erhaltenen Ammonoxidationskatalysators;

Fig. 6 ein XRD-Muster des in Vergleichsbeispiel 5 erhaltenen Ammonoxidationskatalysators;

Fig. 7 ein XRD-Muster des in Beispiel 11 erhaltenen Ammonoxidationskatalysators; und

Fig. 8 ein XRD-Muster des in Vergleichsbeispiel 12 erhaltenen Ammonoxidationskatalysators.

Nachstehend werden die Bezugszeichen erläutert:

A<sub>1</sub>: Scheitelpunkt von Peak 1

A<sub>2</sub>: Scheitelpunkt von Peak 2

B<sub>1</sub>: Punkt, an der die Kurve des XRD-Musters bei Betrachtung entlang der senkrecht zur  $2\theta$ -Achse stehenden Intensitätsachse im Bereich von  $26,4 \pm 0,3^\circ$  des Beugungswinkels  $2\theta$  ein Minimum aufweist;

B<sub>2</sub>: Punkt, an der die Kurve des XRD-Musters bei Betrachtung entlang der zur  $2\theta$ -Achse senkrecht stehenden Intensitätsachse im Bereich von  $27,7 \pm 0,3^\circ$  des Beugungswinkels ( $2\theta$ ) ein Minimum aufweist;

B<sub>3</sub>: Punkt, an der die Kurve des XRD-Musters bei Betrachtung entlang der zur  $2\theta$ -Achse senkrecht stehenden Intensitätsachse im Bereich von  $28,8 \pm 0,3^\circ$  des Beugungswinkels ( $2\theta$ ) ein Minimum aufweist;

C<sub>1</sub>: Punkt, an der eine vom Scheitelpunkt A<sub>1</sub> senkrecht nach unten zur  $2\theta$ -Achse gezogene Gerade eine die Punkte B<sub>1</sub> und B<sub>2</sub> verbindende Gerade schneidet; und

C<sub>2</sub>: Punkt, an der eine vom Scheitelpunkt A<sub>2</sub> senkrecht nach unten zur  $2\theta$ -Achse gezogene Gerade eine die Punkte B<sub>2</sub> und B<sub>3</sub> verbindende Gerade schneidet.

#### Ausführliche Beschreibung der Erfindung

Gemäß einem Aspekt wird erfindungsgemäß ein Ammonoxidationskatalysator zur Verwendung bei der Herstellung von Acrylnitril oder Methacrylnitril aus Propan oder Isobutan durch Ammonoxidation in der Gasphase bereitgestellt, wobei der Katalysator ein Verbundoxid der folgenden Formel (1) umfaßt:



worin:

X mindestens ein aus der Gruppe Tellur und Antimon ausgewähltes Element bedeutet;

Z mindestens ein aus der Gruppe Tantal, Wolfram, Chrom, Titan, Zirkonium, Wismuth, Zinn, Hafnium, Mangan, Ruthenium, Eisen, Ruthenium, Kobalt, Rhodium, Nickel, Palladium, Platin, Silber, Zink, Bor, Aluminium, Gallium, Indium, Germanium, Blei, Phosphor, Seltene Erdmetalle und Erdalkalimetalle ausgewähltes Element bedeutet; und

p, q, r, s und n jeweils die Atomverhältnisse von Vanadium, X, Niob, Z und Sauerstoff in bezug zu Molybdän bedeuten, wobei

$$0,1 \leq p \leq 0,6;$$

$$0,01 \leq q \leq 0,6;$$

$$0,01 \leq r \leq 0,6;$$

$$0 \leq s \leq 1; \text{ und}$$

- 5 n eine durch die Valenzerfordernisse der übrigen vorhandenen Elemente festgelegte Zahl bedeutet, wobei das Verbundoxid ein Röntgenbeugungsmuster aufweist, das der folgenden Beziehung (2) genügt:

$$0,40 \leq R \leq 0,75 \quad (2)$$

- 10 worin R das durch die folgende Formel (3) definierte Intensitätsverhältnis bedeutet:

$$R = P_1/(P_1 + P_2) \quad (3)$$

- 15 worin  $P_1$  und  $P_2$  die Intensitäten des Peaks 1 und des Peaks 2, die bei Beugungswinkeln ( $2\theta$ ) von  $27,3 \pm 0,3^\circ$  bzw.  $28,2 \pm 0,3^\circ$  auftreten, bedeuten.

Gemäß einem weiteren Aspekt wird erfindungsgemäß ein Verfahren zur Herstellung von Acrylnitril oder Methacrylnitril bereitgestellt, das die Umsetzung von Propan oder Isobutan mit Ammoniak und molekularem Sauerstoff in der Gasphase in Gegenwart des vorstehend definierten Katalysators umfaßt.

- 20 Zum leichteren Verständnis der Erfindung werden nachstehend wesentliche Merkmale und verschiedene bevorzugte Ausführungsformen der Erfindung aufgeführt.

1. Ein Ammonoxidationskatalysator zur Verwendung bei der Herstellung von Acrylnitril oder Methacrylnitril aus Propan oder Isobutan durch Ammonoxidation in der Gasphase wird bereitgestellt, wobei der Katalysator ein Verbundoxid der folgenden Formel (1) umfaßt:

$$25 \quad \text{Mo}_{1,0} \text{V}_p \text{X}_q \text{Nb}_r \text{Z}_s \text{O}_n \quad (1)$$

worin:

- 30 X mindestens ein aus der Gruppe Tellur und Antimon ausgewähltes Element bedeutet;  
Z mindestens ein aus der Gruppe Tantal, Wolfram, Chrom, Titan, Zirkonium, Wismuth, Zinn, Hafnium, Mangan, Rhenium, Eisen, Ruthenium, Kobalt, Rhodium, Nickel, Palladium, Platin, Silber, Zink, Bor, Aluminium, Gallium, Indium, Germanium, Blei, Phosphor, Seltene Erdmetalle und Erdalkalimetalle ausgewähltes Element bedeutet; und  
p, q, r, s und n jeweils die Atomverhältnisse von Vanadium, X, Niob, Z und Sauerstoff in bezug zu Molybdän bedeuten,

35 wobei

$$0,1 \leq p \leq 0,6;$$

$$0,01 \leq q \leq 0,6;$$

$$0,01 \leq r \leq 0,6;$$

$$0 \leq s \leq 1; \text{ und}$$

- 40 n eine durch die Valenzerfordernisse der übrigen vorhandenen Elemente festgelegte Zahl bedeutet, wobei das Verbundoxid ein Röntgenbeugungsmuster aufweist, das der folgenden Beziehung (2) genügt:

$$0,40 \leq R \leq 0,75 \quad (2)$$

- 45 worin R das durch die folgende Formel (3) definierte Intensitätsverhältnis bedeutet:

$$R = P_1/(P_1 + P_2) \quad (3)$$

- 50 worin  $P_1$  und  $P_2$  die Intensitäten des Peaks 1 und des Peaks 2, die bei Beugungswinkeln ( $2\theta$ ) von  $27,3 \pm 0,3^\circ$  bzw.  $28,2 \pm 0,3^\circ$  auftreten, bedeuten.

2. Katalysator entsprechend dem vorstehenden Punkt 1, wobei R in der Formel (1) die folgende Beziehung erfüllt:

$$0,43 \leq R \leq 0,70.$$

- 55 3. Katalysator nach den vorstehenden Punkten 1 oder 2, der zusätzlich einen Siliciumdioxidträger umfaßt, auf den das Verbundoxid aufgebracht ist, wobei der Siliciumdioxidträger in einer Menge von 20 bis 60 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Verbundoxids und des Siliciumdioxidträgers vorhanden ist.

4. Verfahren zur Herstellung von Acrylnitril oder Methacrylnitril, das die Umsetzung von Propan oder Isobutan mit Ammoniak und molekularem Sauerstoff in der Gasphase in Gegenwart des Katalysators gemäß dem vorstehenden Punkt 1 umfaßt.

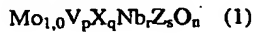
- 60 5. Verfahren nach dem vorstehenden Punkt 4, wobei R in der Formel (1) die folgende Beziehung erfüllt:

$$0,43 \leq R \leq 0,70.$$

- 65 6. Verfahren nach dem vorstehenden Punkt 4 oder 5, wobei der Katalysator ferner einen Siliciumdioxidträger umfaßt, auf den das Verbundoxid aufgebracht ist, wobei der Siliciumdioxidträger in einer Menge von 20 bis 60 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Verbundoxids und des Siliciumdioxidträgers, vorhanden ist.

Nachstehend wird die Erfindung ausführlich erläutert.

Der erfindungsgemäße Ammonoxidationskatalysator weist insofern ein charakteristisches Merkmal auf, als er ein Verbundoxid der folgenden Formel (1) umfaßt:



worin:

X mindestens ein aus der Gruppe Tellur und Antimon ausgewähltes Element bedeutet;

Z mindestens ein aus der Gruppe Tantal, Wolfram, Chrom, Titan, Zirkonium, Wismuth, Zinn, Hafnium, Mangan, Rhenium, Eisen, Ruthenium, Kobalt, Rhodium, Nickel, Palladium, Platin, Silber, Zink, Bor, Aluminium, Gallium, Indium, Germanium, Blei, Phosphor, Seltene Erdmetalle und Erdalkalimetalle ausgewähltes Element bedeutet; und

p, q, r, s und n jeweils die Atomverhältnisse von Vanadium, X, Niob, Z und Sauerstoff in bezug zu Molybdän bedeuten, wobei

$$0,1 \leq p \leq 0,6;$$

$$\text{vorzugsweise } 0,2 \leq p \leq 0,4;$$

$$0,01 \leq q \leq 0,6;$$

$$\text{vorzugsweise } 0,05 \leq q \leq 0,3;$$

$$0,01 \leq r \leq 0,6;$$

$$\text{vorzugsweise } 0,03 \leq r \leq 0,3;$$

$$0 \leq s \leq 1;$$

$$\text{vorzugsweise } 0 \leq s \leq 0,1; \text{ und}$$

n eine durch die Valenzerfordernisse der übrigen vorhandenen Elemente festgelegte Zahl bedeutet, wobei das Verbundoxid ein Röntgenbeugungsmuster aufweist, das der folgenden Beziehung (2) genügt:

$$0,40 \leq R \leq 0,75 \quad (2)$$

worin R das durch die folgende Formel (3) definierte Intensitätsverhältnis bedeutet:

$$R = P_1/(P_1 + P_2) \quad (3)$$

worin  $P_1$  und  $P_2$  die Intensitäten des Peaks 1 und des Peaks 2, die bei Beugungswinkeln ( $2\theta$ ) von  $27,3 \pm 0,3^\circ$  bzw.  $28,2 \pm 0,3^\circ$  auftreten, bedeuten.

Die XRD-Analyse des erfindungsgemäßen Ammonoxidationskatalysators wird auf die nachstehend beschriebene Weise durchgeführt.

Bei der XRD-Analyse des Ammonoxidationskatalysators werden die Beugungswinkel ( $2\theta$ ) unter Verwendung von Cu-K $\alpha$  als Röntgenstrahlenquelle gemessen. Die XRD-Analyse wird unter den folgenden Bedingungen durchgeführt:

Röhrenspannung: 30 kV

Röhrenstrom: 40 mA

Divergenzspalt:  $1^\circ$

Streuungsspalt:  $1^\circ$

Empfangsspalt: 0,3 mm

Abtastgeschwindigkeit:  $6^\circ/\text{min}$

Meßintervall:  $0,02^\circ$ .

Im XRD-Muster, das durch die vorerwähnte XRD-Analyse erhalten worden ist, wird das Intensitätsverhältnis R auf die nachstehend angegebene Weise ermittelt.

Erfindungsgemäß lassen sich  $P_1$  und  $P_2$ , bei denen es sich um die Intensitäten von Peak 1 und Peak 2, die bei Beugungswinkeln ( $2\theta$ ) von  $27,3 \pm 0,3^\circ$  bzw.  $28,2 \pm 0,3^\circ$  auftreten, handelt, auf folgende Weise erhalten. Beispielsweise ist in Fig. 2, bei der es sich um eine vergrößerte Ansicht des XRD-Musters von Fig. 1 (die ein XRD-Muster des in Beispiel 1 erhaltenen Ammonoxidationskatalysators zeigt) handelt, eine beispielhafte Darstellung für die Art und Weise gezeigt, wie der Wert für das Intensitätsverhältnis  $R [= P_1/(P_1 + P_2)]$  erhalten werden kann. Die erläuternde Darstellung von Fig. 2 deckt den Beugungswinkelbereich ( $2\theta$ ) von etwa  $25$  bis etwa  $29^\circ$  ab.

In Fig. 2 bedeuten die Bezeichnungen  $A_1$  und  $A_2$  die Scheitelpunkte des Peaks 1 bzw. des Peaks 2, die bei Beugungswinkeln ( $2\theta$ ) von  $27,3 \pm 0,3^\circ$  bzw.  $28,2 \pm 0,3^\circ$  auftreten. Die Bezeichnungen  $B_1$ ,  $B_2$  und  $B_3$  bezeichnen Punkte, an denen die Kurve des XRD-Musters bei Betrachtung entlang der zur  $2\theta$ -Achse senkrecht stehenden Intensitätsachse in den Bereichen von  $26,4 \pm 0,3^\circ$ ,  $27,7 \pm 0,3^\circ$  bzw.  $28,8 \pm 0,3^\circ$  des Beugungswinkels ( $2\theta$ ) Minima aufweist. Erfindungsgemäß bedeutet der in Verbindung mit der Kurve des XRD-Musters verwendete Ausdruck "Minimum" einen Punkt, an dem der Steigungsgradient einer an die Kurve in einem Basisbereich der Peaks 1 und 2 angelegten Tangente von einem negativen Wert auf einen positiven Wert übergeht, oder einen Punkt, an dem der Steigungsgradient gegen Null geht, wobei für die Festlegung des Steigungsgradienten die Koordinaten der  $2\theta$ -Achse und der Intensitätsachse herangezogen werden. Die Bezeichnung  $C_1$  bezeichnet einen Punkt, an dem eine vom Scheitelpunkt  $A_1$  senkrecht zur  $2\theta$ -Achse gezogene Gerade eine die Punkte  $B_1$  und  $B_2$  verbindende Gerade schneidet. Die Bezeichnung  $C_2$  bezeichnet einen Punkt, an der eine vom Scheitelpunkt  $A_2$  senkrecht zur  $2\theta$ -Achse nach unten gezogene Gerade eine die Punkte  $B_2$  und  $B_3$  verbindende Gerade schneidet.

Die Intensität des Peaks 1 (die erfindungsgemäß durch die Bezeichnung  $P_1$  wiedergegeben wird) ist als die Länge des Geradenabschnitts  $A_1C_1$ , der sich vom Scheitelpunkt  $A_1$  (von Peak 1) zum Punkt  $C_1$  erstreckt, definiert. Die Intensität des Peaks 2 (die erfindungsgemäß durch die Bezeichnung  $P_2$  wiedergegeben wird) ist als die Länge des Geradenabschnitts  $A_2C_2$ , der sich vom Scheitelpunkt  $A_2$  (von Peak 2) zum Punkt  $C_2$  erstreckt, definiert.

Kurz zusammengefaßt, ist in Fig. 2 ein Röntgenbeugungsmuster im Bereich von etwa  $25$  bis etwa  $29^\circ$  des Beugungswinkels ( $2\theta$ ) dargestellt, wobei die Intensität des Peaks 1 durch die Länge des Geradenabschnitts  $A_1C_1$ , der sich vom

Scheitelpunkt A<sub>1</sub> (von Peak 1) zum Punkt C<sub>1</sub> erstreckt, definiert, und die Intensität des Peaks 2 ist durch die Länge des Geradenabschnitts A<sub>2</sub>C<sub>2</sub>, der sich vom Scheitelpunkt A<sub>2</sub> (von Peak 2) zum Punkt C<sub>2</sub> erstreckt, definiert, wobei

- es sich beim Punkt C<sub>1</sub> um den Punkt handelt, an dem eine vom Scheitelpunkt A<sub>1</sub> in senkrechter Richtung zur 2 $\theta$ -Achse nach unten gezogene Gerade eine die Punkte B<sub>1</sub> und B<sub>2</sub> verbindende Gerade schneidet, es sich beim Punkt C<sub>2</sub> um den Punkt handelt, an dem eine vom Scheitelpunkt A<sub>2</sub> senkrecht zur 2 $\theta$ -Achse nach unten gezogene Gerade eine die Punkte B<sub>2</sub> und B<sub>3</sub> verbindende Gerade schneidet, und es sich bei den Punkten B<sub>1</sub>, B<sub>2</sub> und B<sub>3</sub> um die Punkte handelt, an denen die Kurve des Röntgenbeugungsmusters bei Betrachtung entlang der zur 2 $\theta$ -Achse senkrecht stehenden Intensitätsachse in den Bereichen 26,4 $\pm$ 0,3°, 27,7 $\pm$ 0,3° bzw. 28,8 $\pm$ 0,3 der Beugungswinkel (2 $\theta$ ) Minima aufweist.

Wie vorstehend erwähnt, ist das Intensitätsverhältnis (R) als das Verhältnis der Intensität des Peaks 1, zur Summe der Intensitäten der Peaks 1 und 2 definiert. Somit ist das Intensitätsverhältnis R durch die folgende Formel (3) definiert:

$$R = P_1 / (P_1 + P_2) \quad (3)$$

- 15 worin P<sub>1</sub> und P<sub>2</sub> die Intensitäten des Peaks 1 bzw. des Peaks 2 bedeuten.

Erfindungsgemäß ist es erforderlich, daß das Intensitätsverhältnis R im Bereich von 0,40 bis 0,75 liegt. Vorzugsweise liegt das Intensitätsverhältnis R im Bereich von 0,43 bis 0,70 und insbesondere von 0,50 bis 0,69. Liegt das Intensitätsverhältnis R unter 0,40 oder über 0,75, so entstehen Schwierigkeiten bei der Ammonoxidation von Propan oder Isobutan unter Verwendung eines Katalysators, der einen derartigen Wert des Intensitätsverhältnisses R aufweist, nicht nur insofern, als es zu einer übermäßigen oxidativen Zersetzung des als Ausgangsmaterial verwendeten Ammoniaks kommt, sondern auch insofern, als die Ausbeute an Acrylnitril oder Methacrylnitril sich in nachteiliger Weise verringert.

- Der erfindungsgemäße Ammonoxidationskatalysator kann ferner einen Siliciumdioxidträger umfassen, auf den das Verbundoxid aufgebracht ist. Der Siliciumdioxidträger ist vorzugsweise in einer Menge von 20 bis 60 Gew.-% und insbesondere von 20 bis 40 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Verbundoxids und des Siliciumdioxidträgers, vorhanden.

- Hinsichtlich der Quellen für die einzelnen Elementbestandteile des erfindungsgemäßen Ammonoxidationskatalysators gibt es keine speziellen Beschränkungen. Zu speziellen Beispielen für Quellen der Elementbestandteile für den erfindungsgemäßen Ammonoxidationskatalysator gehören Ammoniumheptamolybdat [(NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub> · 4H<sub>2</sub>O] als Quelle für Molybdän; Ammoniummetavanadat (NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub>) als Quelle für Vanadium; Tellursäure (H<sub>6</sub>TeO<sub>6</sub>) als Quelle für Tellur; Antimontrioxid (Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) als Quelle für Antimon; und Niobsäure (Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> · nH<sub>2</sub>O) als Quelle für Niob.

- Zu Beispielen für Quellen anderer Elementbestandteile für den erfindungsgemäßen Ammonoxidationskatalysator gehören Nitrate, Oxalate, Acetate, Hydroxide, Oxide, Ammoniumsalze und Carbonate von Elementen, wie Tantal, Wolfram, Chrom, Titan, Zirkonium, Wismuth, Zinn, Hafnium, Mangan, Rhenium, Eisen, Ruthenium, Kobalt, Rhodium, Nickel, Palladium, Platin, Silber, Zink, Bor, Aluminium, Gallium, Indium, Germanium, Blei, Phosphor, Seltene Erdmetalle und Erdalkalimetalle.

- Bezüglich der Quelle für Siliciumdioxid als ein fakultativ verwendbarer Träger für den erfindungsgemäßen Ammonoxidationskatalysator wird ein Siliciumdioxidsol bevorzugt. Zu Beispielen für Siliciumdioxidsol gehören ein Siliciumdioxidsol, das mit Alkalimetallionen stabilisiert ist, und ein Siliciumdioxidsol, das mit Ammoniumionen stabilisiert ist. Ein Siliciumdioxidsol, das mit Ammoniumionen stabilisiert ist, wird bevorzugt.

- Der erfindungsgemäße Ammonoxidationskatalysator läßt sich nach einem herkömmlichen Verfahren herstellen. Beispielsweise kann der Katalysator durch ein Verfahren hergestellt werden, das folgende Stufen umfaßt: (1) Herstellen eines Ausgangsmaterialgemisches (beispielsweise eine Aufschlämmung der Ausgangsmaterialien), (2) Trocknen des in der vorstehenden Stufe (1) erhaltenen Ausgangsmaterialgemisches unter Bildung einer getrockneten Katalysatorvorstufe und (3) Calcinieren der in der vorstehenden Stufe (2) erhaltenen getrockneten Katalysatorvorstufe.

- Nachstehend wird eine bevorzugte Ausführungsform des vorerwähnten Verfahrens zur Herstellung des erfindungsgemäßen Ammonoxidationskatalysators, das die vorstehend erwähnten Stufen (1), (2) und (3) umfaßt, näher erläutert.

- In der Stufe (1) wird ein Ausgangsmaterialgemisch hergestellt. Zunächst wird eine Lösung hergestellt, indem man Ammoniumheptamolybdat, Ammoniummetavanadat und Tellursäure in Wasser löst (diese Lösung wird als "Lösung A" bezeichnet). Alternativ kann bei Verwendung von Antimon als Elementbestandteil zunächst eine Lösung nach einem Verfahren hergestellt werden, bei dem ein Antimontrioxidpulver in einer wäßrigen Lösung von Ammoniummetavanadat dispergiert wird, wodurch man eine Dispersion erhält. Die erhaltene Dispersion wird unter Rückflußbedingungen unter Bildung einer Lösung oder einer Aufschlämmung erwärmt. Anschließend wird die erhaltene Lösung oder Aufschlämmung mit Ammoniumheptamolybdat und gegebenenfalls mit Tellursäure versetzt, wodurch man eine weitere Lösung oder Aufschlämmung erhält (diese Lösung oder Aufschlämmung wird als "Lösung A'" bezeichnet).

- Ferner werden Oxalsäure und Niobsäure in Wasser oder wäßrigem Ammoniak gelöst, wodurch man eine Lösung erhält (diese Lösung wird als "Lösung B" bezeichnet). In bezug auf die erhaltene Lösung B ist es bevorzugt, daß das Molverhältnis von Oxalsäure zu Niob im Bereich von 1 : 4 und insbesondere von 2 : 4 liegt. In bezug auf die erhaltene Lösung B ist es ferner bevorzugt, daß das Molverhältnis von Ammoniak zu Niob 2 oder weniger und insbesondere 1 oder weniger beträgt.

- Wie vorstehend erwähnt, enthält das Verbundoxid des erfindungsgemäßen Katalysators gegebenenfalls mindestens einen Elementbestandteil der aus der Gruppe der folgenden Elemente ausgewählt ist: Tantal, Wolfram, Chrom, Titan, Zirkonium, Wismuth, Zinn, Hafnium, Mangan, Rhenium, Eisen, Ruthenium, Kobalt, Rhodium, Nickel, Palladium, Platin, Silber, Zink, Bor, Aluminium, Gallium, Indium, Germanium, Blei, Phosphor, Seltene Erdelemente und Erdalkalimetalle. Ein Nitrat, ein Oxalat, ein Acetat, ein Hydroxid, ein Oxid, ein Ammoniumsalz, ein Carbonat oder dergl. des vorerwähnten mindestens einen Elementbestandteils wird in Wasser gelöst, wodurch man eine Lösung oder Aufschlämmung erhält (diese Lösung oder Aufschlämmung wird als "Lösung C" bezeichnet).

Die Lösung A oder A' wird anschließend mit der Lösung B und der Lösung C versetzt, wodurch man ein Ausgangs-

materialgemisch erhält.

Wenn der erfindungsgemäße Ammonoxidationskatalysator ferner einen Siliciumdioxidträger umfaßt, auf den das Verbundoxid aufgebracht ist, enthält das Ausgangsmaterialgemisch ferner ein Siliciumdioxidsol. Die Zugabe eines Siliciumdioxidsols kann zu einem beliebigen Zeitpunkt des vorstehenden Herstellungsvorgangs für das Ausgangsmaterialgemisch, das die Herstellung von Lösung A oder A' und der Lösungen B und C und das Vermischen der Lösung A oder A' mit den Lösungen B und C umfaßt, erfolgen.

In der Stufe (2) wird das in der vorstehenden Stufe (1) erhaltene Ausgangsmaterialgemisch einer Sprühtrocknung unterworfen. Die Sprühtrocknung des Ausgangsmaterialgemisches kann im allgemeinen durch Zentrifugieren, durch ein Zweiphasen-Strömungsdüsenverfahren oder durch ein Hochdruck-Düsenverfahren erfolgen, wodurch man eine getrocknete, teilchenförmige Katalysatorvorstufe erhält. In diesem Fall ist es bevorzugt, Luft, die mit einer elektrischen Heizvorrichtung, mit Dampf oder dergl. erwärmt worden ist, als Wärmequelle für den Trocknungsvorgang zu verwenden. Vorzugsweise beträgt die Temperatur der Sprühtrocknungsvorrichtung am Einlaß des Trocknungsabschnitts 150 bis 300°C. Die Sprühtrocknung kann alternativ von Hand vorgenommen werden, indem man beispielsweise das Ausgangsmaterialgemisch auf ein Stahlblech, das auf eine Temperatur von 100 bis 300°C erwärmt worden ist, sprüht.

In der Stufe (3) wird die in der vorstehenden Stufe (2) erhaltene getrocknete, teilchenförmige Katalysatorvorstufe calciniert, wodurch man einen Katalysator erhält. Der getrocknete, teilchenförmige Katalysator wird in einer Atmosphäre eines Inertgases, wie Stickstoffgas, Argongas oder Heliumgas, das im wesentlichen frei von Sauerstoff ist, und vorzugsweise unter einem Strom eines Inertgases bei einer Temperatur von 500 bis 700°C und insbesondere von 550 bis 650°C für eine Zeitspanne von 0,5 bis 5 Stunden und vorzugsweise von 1 bis 3 Stunden calciniert.

Die Sauerstoffkonzentration des für den Calciniervorgang verwendeten inerten Gases beträgt im allgemeinen 1000 ppm oder weniger und vorzugsweise 100 ppm oder weniger, gemessen durch Gaschromatographie oder durch einen Sauerstoff-Spurenanalysator.

Für die Calcinierung kann man sich eines Ofens, beispielsweise eines Drehofens, eines Tunnelofens, eines Muffelofens und eines Wirbelschicht-Brennofens, bedienen. Die Calcinierung des Katalysators kann wiederholt durchgeführt werden.

Vor und/oder nach der Calcinierung in Stufe (3) können die getrocknete Katalysatorvorstufe und/oder der durch Calcinierung der getrockneten Katalysatorvorstufe erhaltene Katalysator einer Vorcalciniierung oder Nachcalciniierung unterworfen werden. Dies bedeutet, daß vor der Calcinierung in Stufe (3) die in der vorstehenden Stufe (2) erhaltene getrocknete Katalysatorvorstufe einer Vorcalciniierung in einer Luftatmosphäre oder unter einem Luftstrom bei einer Temperatur von 200 bis 350°C für eine Zeitspanne von 10 Minuten bis 5 Stunden unterworfen werden kann. Ferner kann nach der Calcinierung der erhaltene Katalysator einer Nachcalciniierung in einer Luftatmosphäre bei einer Temperatur von 200 bis 400°C für eine Zeitspanne von 5 Minuten bis 5 Stunden unterworfen werden.

Außerdem kann nach der Calcinierung der erhaltene Katalysator gemahlen werden. Der erhaltene pulverisierte Oxidkatalysator kann einer Recalciniierung in einer Atmosphäre eines Inertgases, wie Stickstoffgas, Argongas oder Heliumgas, das im wesentlichen frei von Sauerstoff ist, und vorzugsweise unter einem Strom eines Inertgases bei einer Temperatur von 400 bis 700°C und insbesondere von 500 bis 600°C für eine Zeitspanne von 0,5 bis 5 Stunden und vorzugsweise von 1 bis 3 Stunden unterworfen werden.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren lassen sich Acrylnitril oder Methacrylnitril herstellen, indem man Propan oder Isobutan mit Ammoniak und molekularem Sauerstoff in der Gasphase in Gegenwart des erfindungsgemäßen Katalysators umsetzt.

Die beim erfindungsgemäßen Verfahren verwendeten Bestandteile Propan oder Isobutan und Ammoniak müssen keine sehr hohe Reinheit aufweisen, sondern es kann sich um handelsübliche Qualitäten handeln.

Zu Beispielen für Quellen für molekularen Sauerstoff gehören Luft, sauerstoffreiche Luft und reiner Sauerstoff. Ferner kann eine derartige Quelle für molekularen Sauerstoff mit Helium, Argon, Stickstoff, Kohlendioxid, Wasserdampf oder dergl. verdünnt werden.

Im erfindungsgemäßen Verfahren kann das für die Ammonoxidation herangezogene Molverhältnis von Ammoniak zu Propan oder Isobutan im allgemeinen im Bereich von 0,1 bis 1,5 und vorzugsweise von 0,2 bis 1,2 liegen. Durch Verwendung des erfindungsgemäßen Katalysators kann die Ammonoxidation von Propan oder Isobutan unter Bedingungen durchgeführt werden, bei denen das Molverhältnis von Ammoniak zu Propan oder Isobutan auf einem niederen Wert liegt, verglichen mit dem Wert, der im Fall eines Verfahrens unter Verwendung des herkömmlichen Ammonoxidationskatalysators erforderlich ist.

Das Molverhältnis von molekularem Sauerstoff zu Propan oder Isobutan, das für die Ammonoxidation herangezogen wird, kann im allgemeinen im Bereich von 0,2 bis 6 und vorzugsweise von 0,4 bis 4 liegen.

Im erfindungsgemäßen Verfahren liegt die Ammonoxidationstemperatur im allgemeinen im Bereich von 350 bis 600°C und vorzugsweise von 380 bis 470°C.

Ferner liegt im erfindungsgemäßen Verfahren der Ammonoxidationsdruck im allgemeinen im Bereich von 0,1 bis 10 atm und vorzugsweise von atmosphärischem Druck bis 3 atm.

Die Kontaktzeit zwischen den gasförmigen Ausgangsmaterialien und dem Katalysator liegt im allgemeinen im Bereich von 0,1 bis 30 sec · g/cm<sup>3</sup> und vorzugsweise von 0,5 bis 10 sec · g/cm<sup>3</sup>. Im erfindungsgemäßen Verfahren wird die Kontaktzeit während der Ammonoxidation von Propan oder Isobutan gemäß folgender Formel bestimmt:

Kontaktzeit (sec · g/cm<sup>3</sup>) =

$$(W/F) \times 60 \times \frac{273}{(273+T)} \times P$$

worin:

W das Gewicht (g) des im Reaktor enthaltenen Katalysators bedeutet;

F die Strömungsgeschwindigkeit ( $\text{cm}^3/\text{min}$ ) der gasförmigen Ausgangsmaterialien bedeutet [angegeben als Wert unter Normaltemperatur und Normaldruck ( $0^\circ\text{C}$ , 1 atm)];

T die Ammonoxidationstemperatur ( $^\circ\text{C}$ ) bedeutet; und

5 P den Ammonoxidationsdruck (atm) bedeutet.

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von Acrylnitril oder Methacrylnitril durch Ammonoxidation von Propan oder Isobutan in der Gasphase kann in einem herkömmlichen Reaktor durchgeführt werden, beispielsweise in einem Festbettreaktor, einem Wirbelschichtreaktor oder einem Bewegtbettreaktor. Bei dem für das erfindungsgemäße Verfahren herangezogenen Reaktionsmodus kann es sich entweder um einen Modus mit einmaligem Durchgang oder um einen Rückleitungsmodus handeln.

#### Beste Ausführungsform zur Durchführung der Erfindung

Nachstehend wird die Erfindung ausführlich unter Bezugnahme auf die folgenden Beispiele und Vergleichsbeispiele erläutert, wobei diese jedoch nicht als Beschränkung des Schutzzumfangs der Erfindung angesehen werden sollen.

In den folgenden Beispielen und Vergleichsbeispielen sind die Umwandlung (%) von Propan, die Selektivität (%) in bezug auf Acrylnitril, die Ausbeute (%) an Acrylnitril und der Ammoniak-Zersetzungsanteil (%), die zur Bewertung der Ergebnisse der Ammonoxidation von Propan herangezogen werden, folgendermaßen definiert:

20 Umwandlung (%) von Propan =

$$\frac{(\text{Mol verbrauchtes Propan})}{(\text{Mol zugeführtes Propan})} \times 100$$

25

Selektivität (%) in bezug auf Acrylnitril =

$$\frac{(\text{Mol gebildetes Acrylnitril})}{(\text{Mol verbrauchtes Propan})} \times 100$$

30

Ausbeute (%) an Acrylnitril =

$$\frac{(\text{Mol gebildetes Acrylnitril})}{(\text{Mol zugeführtes Propan})} \times 100$$

40

Ammoniak-Zersetzungsanteil (%) =

$$\frac{2 \times (\text{Mol zugeführter Stickstoff})}{(\text{Mol zugeführtes Ammoniak})} \times 100$$

45

#### Beispiel 1

50

#### Herstellung eines Ammonoxidationskatalysators

Ein Ammonoxidationskatalysator, der ein Verbundoxid der folgenden Formel  $\text{Mo}_{1,0}\text{V}_{0,33}\text{Nb}_{0,11}\text{Te}_{0,22}\text{O}_n$  umfaßte, wurde auf die nachstehend angegebene Weise hergestellt.

39,0 g Ammoniumheptamolybdat  $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ , 8,53 g Ammoniummetavanadat  $(\text{NH}_4\text{VO}_3)$  und 11,16 g Tellursäure  $(\text{H}_6\text{TeO}_6)$  wurden in 160 g Wasser mit einer Temperatur von  $60^\circ\text{C}$  unter Rühren gelöst, wonach auf  $30^\circ\text{C}$  abgekühlt wurde. Man erhielt eine Lösung (Lösung A).

4,25 g Niobsäure  $(\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O})$  ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ -Gehalt: 76,0 Gew.-%) und 8,27 g Oxalsäure  $(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$  wurden in 50 g Wasser mit einer Temperatur von  $60^\circ\text{C}$  unter Rühren gelöst, wonach auf  $30^\circ\text{C}$  abgekühlt wurde. Man erhielt eine Lösung (Lösung B) in der erhaltenen Lösung B betrug das Molverhältnis von Oxalsäure zu Niob (nachstehend häufig als "[ $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4:\text{Nb}$ ]-Molverhältnis" bezeichnet) 2,7.

60 Die vorstehend erhaltene Lösung B wurde zu der vorstehend erhaltenen Lösung A gegeben. Das erhaltene Gemisch wurde etwa 30 Minuten gerührt. Man erhielt ein Ausgangsmaterialgemisch.

Das erhaltene Ausgangsmaterialgemisch wurde sprühtrocknet, indem man es auf ein auf  $140^\circ\text{C}$  erwärmtes, mit Teflon beschichtetes Eisenblech sprühte. Man erhielt eine getrocknete, teilchenförmige Katalysatorvorstufe. 25 g der erhaltenen Katalysatorvorstufe wurden in ein Quarzrohr mit einem Innendurchmesser von 20 mm gefüllt und anschließend bei einer Temperatur von  $600^\circ\text{C}$  2 Stunden unter einem Stickstoffgasstrom mit einer Strömungsgeschwindigkeit von  $1000 \text{ Ncm}^3/\text{min}$  calciniert ( $\text{Ncm}^3$  bedeutet das unter normalen Druck- und Temperaturbedingungen, nämlich bei  $0^\circ\text{C}$  unter 1 atm, gemessene Volumen in  $\text{cm}^3$ ). Man erhielt einen Katalysator.

65

Die Sauerstoffkonzentration des für die Calcinierung verwendeten Stickstoffgases wurde durch den Spurensauerstoff-Analysator 306WA (hergestellt und vertrieben von der Fa. Teledyne Analytical Instruments, USA) gemessen. Es wurde festgestellt, daß die Sauerstoffkonzentration des Stickstoffgases 1 ppm betrug.

Die Zusammensetzung des Katalysators ist in Tabelle 1 zusammen mit den folgenden Bedingungen für die Katalysatorherstellung aufgeführt:  $[H_2C_2O_4:Nb]$ -Molverhältnis und  $[Ammoniak:Nb]$ -Molverhältnis in der Lösung B, Trocknungsverfahren für das Ausgangsmaterialgemisch, Calcinierungsbedingungen und Durchführen eines Mahlvorgangs am Katalysator oder nicht.

#### Röntgenbeugungsmessung

Ein XRD-Muster für den vorstehend erhaltenen Katalysator wurde aufgenommen. Dabei wurde der erhaltene Katalysator unter Verwendung des Röntgenbeugungsmeßgeräts RAD-III A (hergestellt und vertrieben von der Fa. Rigaku Corporation, Japan) auf folgende Weise einer Röntgenbeugungsmessung unterzogen.

#### Vorbereitung der Probe

Etwa 0,5 g des Katalysators wurden in einen Achatmörser gegeben und manuell 2 Minuten unter Verwendung eines Achatpistills gemahlen. Das erhaltene Katalysatorpulver wurde gesiebt, wodurch man einen pulverförmigen Katalysator mit einer Teilchengröße von 53 µm oder weniger erhielt. Der erhaltene pulverförmige Katalysator wurde auf einen Probenhalterisch zur Aufnahme des XRD-Musters gebracht. Der Tisch wies in seiner Oberfläche eine rechtwinklige Ausnehmung der folgenden Abmessungen auf: Länge 20 mm, Breite 16 mm und Tiefe 0,2 mm. Der pulverförmige Katalysator in der Ausnehmung wurde unter Verwendung eines flachen Spatels aus rostfreiem Stahl zusammengedrückt, so daß die Oberfläche des pulverförmigen Katalysators eben wurde.

#### Meßbedingungen für das Röntgenbeugungsmuster

Die Aufnahme des Röntgenbeugungsmusters wurde unter folgenden Bedingungen durchgeführt.

Röntgenstrahlenquelle: Cu- $K\alpha_1$  + Cu- $K\alpha_2$

Detektor: Szintillationszähler

für den Monochromator verwendeter Einkristall: Graphit

Röhrenspannung: 30 kV

Röhrenstrom: 40 mA

Divergenzspalt: 1°

Streuungsspalt: 1°

Aufnahmespalt: 0,3 mm

Abtastgeschwindigkeit: 6°/min

Meßintervall: 0,02°

Abtastverfahren:  $2\theta/\theta$ -Verfahren.

Die Korrektur des Beugungswinkels ( $2\theta$ ) wurde durch Kalibration unter Verwendung der mit einem Siliciumpulver erhaltenen Röntgenbeugungsdaten durchgeführt. Als Glättungsbehandlung wurde sowohl eine Glättung vom 8-Punkt-Hochfrequenz-Dämpfungstyp als auch eine Glättung vom 24-Punkt-Differentialtyp durchgeführt. (Eine Glättung vom Hochfrequenz-Amplifikationstyp wurde nicht vorgenommen).

Das für den Katalysator von Beispiel 1 erhaltene XRD-Muster ist in Fig. 1 dargestellt. Das in bezug auf die Peaks 1 und 2 (die bei den Beugungswinkeln ( $2\theta$ ) von  $27,3 \pm 0,3^\circ$  bzw.  $28,2 \pm 0,3^\circ$  auftreten) des XRD-Muster bestimmte Intensitätsverhältnis ist in Tabelle 1 aufgeführt.

#### Ammonoxidation von Propan

Unter Verwendung des vorstehend erhaltenen Katalysators wurde eine Ammonoxidation von Propan auf folgende Weise durchgeführt.

0,3 g des erhaltenen Katalysators wurden in ein Festbett-Reaktionsrohr mit einem Innendurchmesser von 4 mm gefüllt. In diesem Rohr, das den Katalysator enthielt, wurde eine Ammonoxidation von Propan unter folgenden Bedingungen durchgeführt: Strömungsgeschwindigkeit des gasförmigen Ausgangsmaterialgemisches (d. h. gasförmiges Gemisch aus Propan, Ammoniak, molekularem Sauerstoff und Helium)  $6 \text{ Ncm}^3/\text{min}$ , Molverhältnis [Propan:Ammoniak:molekularer Sauerstoff:Helium] im gasförmigen Ausgangsmaterialgemisch 1,0 : 1,2 : 3,0 : 14,8, Ammonoxidationstemperatur  $420^\circ\text{C}$ , Ammonoxidationsdruck 1 atm und Kontaktzeit zwischen dem Katalysator und dem gasförmigen Ausgangsmaterialgemisch  $1,2 \text{ sec} \cdot \text{g}/\text{cm}^3$ . Das gebildete gasförmige Reaktionsgemisch wurde durch on-line-Gaschromatographie analysiert.

Die Ergebnisse für die vorstehende Ammonoxidation sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

#### Beispiel 2

#### Herstellung eines Ammonoxidationskatalysators

2,0 g des im vorstehenden Beispiel 1 erhaltenen Katalysators wurden in ein Quarzrohr mit einem Innendurchmesser von 20 mm gefüllt und sodann 2 Stunden unter einem Stickstoffgasstrom mit einer Strömungsgeschwindigkeit von  $200 \text{ Ncm}^3/\text{min}$  einer Recalcinierung bei  $550^\circ\text{C}$  unterworfen. Man erhielt einen Katalysator. Die Zusammensetzung des Katalysators und die Bedingungen für die Herstellung des Katalysators sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

## Röntgenbeugungsmessung

Am vorstehend erhaltenen Katalysator wurde die Messung des XRD-Musters im wesentlichen gemäß Beispiel 1 wiederholt. Das erhaltene Intensitätsverhältnis R ist in Tabelle 1 aufgeführt.

## Ammonoxidation von Propan

Unter Verwendung des vorstehend erhaltenen Katalysators wurde im wesentlichen die gleiche Ammonoxidation von Propan wie in Beispiel 1 wiederholt. Die Ergebnisse der Bewertung für die vorstehende Ammonoxidation sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

## Beispiel 3

## Herstellung eines Ammonoxidentskatalysators

2,0 g des im vorstehenden Beispiel 1 erhaltenen Katalysators wurden in einen automatischen Achtmörser gegeben und einem 40-minütigen Mahlvorgang unterworfen. 1,5 g des erhaltenen Pulvers wurden in ein Quarzrohr mit einem Innendurchmesser von 20 mm gefüllt und sodann 2 Stunden unter einem Stickstoffgasstrom mit einer Strömungsgeschwindigkeit von  $200 \text{ Ncm}^3/\text{min}$  einer Recalcinierung unterworfen. Man erhielt einen Katalysator. Die Zusammensetzung des Katalysators und die Bedingungen für die Herstellung des Katalysators sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

## Röntgenbeugungsmessung

Am vorstehend erhaltenen Katalysator wurde die Messung des XRD-Musters im wesentlichen gemäß Beispiel 1 wiederholt. Das erhaltene XRD-Muster ist in Fig. 3 dargestellt. Das Intensitätsverhältnis R ist in Tabelle 1 aufgeführt.

## Ammonoxidation von Propan

Es wurde im wesentlichen die gleiche Ammonoxidation von Propan wie in Beispiel 1 wiederholt, mit der Ausnahme, daß der vorstehend erhaltene Katalysator (anstelle des in Beispiel 1 erhaltenen Katalysators) verwendet wurde, daß die Strömungsgeschwindigkeit des gasförmigen Ausgangsmaterialgemisches  $10 \text{ Ncm}^3/\text{min}$  (anstelle von  $6 \text{ Ncm}^3/\text{min}$ ) betrug und die Kontaktzeit  $0,5 \text{ sec} \cdot \text{g}/\text{cm}^3$  (anstelle von  $1,2 \text{ sec} \cdot \text{g}/\text{cm}^3$ ) betrug. Die Ergebnisse für die Bewertung der vorstehenden Ammonoxidation sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

## Beispiel 4

## Herstellung eines Ammonoxidentskatalysators

Ein Katalysator wurde im wesentlichen auf die gleiche Weise wie in Beispiel 3 hergestellt, mit der Ausnahme, daß die Recalcinierung 1 Stunde (anstelle von 2 Stunden) durchgeführt wurde. Die Zusammensetzung des Katalysators und die Bedingungen für die Herstellung des Katalysators sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

## Röntgenbeugungsmessung

Am vorstehend erhaltenen Katalysator wurde im wesentlichen die gleiche Messung des XRD-Musters wie in Beispiel 1 wiederholt. Das erhaltene Intensitätsverhältnis R ist in Tabelle 1 aufgeführt.

## Ammonoxidation von Propan

Unter Verwendung des vorstehend erhaltenen Katalysators wurde im wesentlichen die gleiche Ammonoxidation von Propan wie in Beispiel 3 wiederholt. Die Ergebnisse der Bewertung der vorstehenden Ammonoxidation sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

## Beispiel 5

## Herstellung eines Ammonoxidentskatalysators

Ein Ammonoxidentskatalysator, der ein Verbundoxid der folgenden Formel  $\text{Mo}_{1,0}\text{V}_{0,33}\text{Nb}_{0,11}\text{Te}_{0,22}\text{O}_n$  umfaßte, wurde auf die nachstehend angegebene Weise hergestellt.

78,0 g Ammoniumheptamolybdat  $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ , 17,06 g Ammoniummetavanadat  $(\text{NH}_4\text{VO}_3)$  und 22,3 g Tellursäure  $(\text{H}_6\text{TeO}_6)$  wurden in 350 g Wasser mit einer Temperatur von  $70^\circ\text{C}$  unter Rühren gelöst, und anschließend auf  $30^\circ\text{C}$  gekühlt. Man erhielt eine Lösung (Lösung A).

8,5 g Niobsäure  $(\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O})$  ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ -Gehalt: 76,0 Gew.-%) und 16,6 g Oxalsäure  $(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$  wurden in 110 g Wasser mit einer Temperatur von  $60^\circ\text{C}$  unter Rühren gelöst. Anschließend wurde auf  $30^\circ\text{C}$  abgekühlt. Man erhielt eine Lösung (Lösung B). In der vorstehenden Lösung B betrug das  $[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4:\text{Nb}]$ -Molverhältnis 2,8.

Die vorstehend erhaltene Lösung wurde zu der vorstehend erhaltenen Lösung A gegeben. Das erhaltene Gemisch wurde etwa 30 Minuten gerührt. Man erhielt ein Ausgangsmaterialgemisch.

Das erhaltene Ausgangsmaterialgemisch wurde einer Sprühtrocknung unterworfen, indem man es auf ein auf  $140^\circ\text{C}$

erwärmtes, mit Teflon beschichtetes Eisenblech sprühte. Man erhielt eine getrocknete, teilchenförmige Katalysatorvorstufe.

Anschließend wurde im wesentlichen der gleiche Calciniervorgang wie in Beispiel 1 durchgeführt, mit der Ausnahme, daß 3 g der vorstehend erhaltenen Katalysatorvorstufe (anstelle von 25 g der in Beispiel 1 erhaltenen Katalysatorvorstufe) verwendet wurden und daß die Strömungsgeschwindigkeit des Stickstoffgases 330 Ncm<sup>3</sup>/min (anstelle von 1000 Ncm<sup>3</sup>/min) betrug. Man erhielt einen Katalysator.

Die Zusammensetzung des Katalysators und die Bedingungen für die Herstellung des Katalysators sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

#### Röntgenbeugungsmessung

Am vorstehend erhaltenen Katalysator wurde im wesentlichen die gleiche Messung des XRD-Musters wie in Beispiel 1 wiederholt. Das erhaltene Intensitätsverhältnis R ist in Tabelle 1 aufgeführt.

#### Ammonoxidation von Propan

Unter Verwendung des vorstehend erhaltenen Katalysators wurde im wesentlichen die gleiche Ammonoxidation von Propan wie in Beispiel 1 wiederholt. Die Ergebnisse der Bewertung der vorstehenden Ammonoxidation sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

#### Beispiel 6

##### Herstellung eines Ammonoxidentskatalysators

Ein Ammonoxidentskatalysator, der ein Verbundoxid der Formel  $\text{Mo}_{1,0}\text{V}_{0,33}\text{Nb}_{0,11}\text{Te}_{0,22}\text{O}_n$  umfaßte, wurde auf folgende Weise hergestellt.

39,0 g Ammoniumheptamolybdat  $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ , 8,53 g Ammoniummetavanadat  $(\text{NH}_4\text{VO}_3)$  und 11,16 g Tellursäure  $(\text{H}_6\text{TeO}_6)$  wurden in 160 g Wasser mit einer Temperatur von 60°C unter Rühren gelöst. Anschließend wurde auf 30°C gekühlt. Man erhielt eine Lösung (Lösung A).

4,25 g Niobsäure  $(\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O})$  ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ -Gehalt: 76,0 Gew.-%) und 7,04 g Oxalsäure  $(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$  wurden in 50 g Wasser mit einer Temperatur von 60°C unter Rühren gelöst. Anschließend wurde auf 30°C gekühlt. Man erhielt eine Lösung (Lösung B). In der erhaltenen Lösung B betrug das  $[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4:\text{Nb}]$ -Molverhältnis 3,0.

Die vorstehend erhaltene Lösung B wurde zu der vorstehend erhaltenen Lösung A gegeben. Das erhaltene Gemisch wurde etwa 30 Minuten gerührt. Man erhielt ein Ausgangsmaterialgemisch.

Das erhaltene Ausgangsmaterialgemisch wurde einer Sprühtrocknung unterworfen, indem man es auf ein auf 140°C erwärmtes, mit Teflon beschichtetes Eisenblech sprühte. Man erhielt eine getrocknete, teilchenförmige Katalysatorvorstufe.

Anschließend wurden 10 g der vorstehend erhaltenen Katalysatorvorstufe im wesentlichen auf die gleiche Weise wie in Beispiel 1 calciniert. Man erhielt einen Katalysator. Die Zusammensetzung des Katalysators und die Bedingungen für die Herstellung des Katalysators sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

#### Röntgenbeugungsmessung

Am vorstehend erhaltenen Katalysator wurde im wesentlichen die gleiche Messung des XRD-Musters wie in Beispiel 1 wiederholt. Das erhaltene Intensitätsverhältnis R ist in Tabelle 1 aufgeführt.

#### Ammonoxidation von Propan

Unter Verwendung des vorstehend erhaltenen Katalysators wurde im wesentlichen die gleiche Ammonoxidation von Propan wie in Beispiel 1 wiederholt. Die Ergebnisse der Bewertung der vorstehenden Ammonoxidation sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

#### Beispiel 7

##### Herstellung eines Ammonoxidentskatalysators

1,0 g des im vorstehenden Beispiel 6 erhaltenen Katalysators wurden in eine Porzellanschale gegeben und einer Nachcalciniierung bei 320°C für eine Zeitspanne von 0,3 Stunden in einer Luftatmosphäre unterworfen. Man erhielt einen Katalysator. Die Zusammensetzung des Katalysators und die Bedingungen für die Herstellung des Katalysators sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

#### Röntgenbeugungsmessung

Am vorstehend erhaltenen Katalysator wurde im wesentlichen die gleiche Messung des XRD-Musters wie in Beispiel 1 wiederholt. Das erhaltene Intensitätsverhältnis R ist in Tabelle 1 aufgeführt.

# DE 198 35 247 A 1

## Ammonoxidation von Propan

Unter Verwendung des vorstehend erhaltenen Katalysators wurde im wesentlichen die gleiche Ammonoxidation von Propan wie in Beispiel 1 wiederholt. Die Ergebnisse der Bewertung der vorstehenden Ammonoxidation sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

### Beispiel 8

#### Herstellung eines Ammonoxidationskatalysators

1,0 g des im vorstehenden Beispiel 6 erhaltenen Katalysators wurden in eine Porzellanschale gegeben und einer Nachcalciniierung bei 330°C für eine Zeitspanne von 0,2 Stunden in einer Luftatmosphäre unterworfen. Man erhielt einen Katalysator. Die Zusammensetzung des Katalysators und die Bedingungen für die Herstellung des Katalysators sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

#### Röntgenbeugungsmessung

Am vorstehend erhaltenen Katalysator wurde im wesentlichen die gleiche Messung des XRD-Musters wie in Beispiel 1 wiederholt. Das erhaltene Intensitätsverhältnis R ist in Tabelle 1 aufgeführt.

#### Ammonoxidation von Propan

Unter Verwendung des vorstehend erhaltenen Katalysators wurde im wesentlichen die gleiche Ammonoxidation von Propan wie in Beispiel 1 wiederholt. Die Ergebnisse der Bewertung der vorstehenden Ammonoxidation sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

### Beispiel 9

#### Herstellung eines Ammonoxidationskatalysators

Ein Katalysator wurde im wesentlichen auf die gleiche Weise wie in Beispiel 1 hergestellt, mit der Ausnahme, daß vor der Calciniierung die Katalysatorvorstufe bei 250°C für eine Zeitspanne von 1 Stunde in einer Luftatmosphäre vorcalciniert wurde. Die Zusammensetzung des Katalysators und die Bedingungen für die Herstellung des Katalysators sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

#### Röntgenbeugungsmessung

Am vorstehend erhaltenen Katalysator wurde im wesentlichen die gleiche Messung des XRD-Musters wie in Beispiel 1 wiederholt. Das erhaltene Intensitätsverhältnis R ist in Tabelle 1 aufgeführt.

#### Ammonoxidation von Propan

Unter Verwendung des vorstehend erhaltenen Katalysators wurde im wesentlichen die gleiche Ammonoxidation von Propan wie in Beispiel 1 wiederholt. Die Ergebnisse der Bewertung der vorstehenden Ammonoxidation sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

### Beispiel 10

#### Herstellung eines Ammonoxidationskatalysators

Ein Ammonoxidationskatalysator, der ein Verbundoxid der Formel  $\text{Mo}_{1,0}\text{V}_{0,33}\text{Nb}_{0,11}\text{Te}_{0,22}\text{Zr}_{0,005}\text{O}_n$  enthielt, wurde auf folgende Weise hergestellt.

Die Herstellung des Katalysators erfolgte im wesentlichen auf die gleiche Weise wie in Beispiel 1, mit der Ausnahme, daß nach dem Mischen der Lösungen A und B das erhaltene Gemisch mit einer durch Dispergieren von 0,29 g Zirconylnitrat  $[\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$  in 10,0 g Wasser erhaltenen Dispersion versetzt wurde. Die Zusammensetzung des Katalysators und die Bedingungen für die Herstellung des Katalysators sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

#### Röntgenbeugungsmessung

Am vorstehend erhaltenen Katalysator wurde im wesentlichen die gleiche Messung des XRD-Musters wie in Beispiel 1 wiederholt. Das erhaltene Intensitätsverhältnis R ist in Tabelle 1 aufgeführt.

#### Ammonoxidation von Propan

Unter Verwendung des vorstehend erhaltenen Katalysators wurde im wesentlichen die gleiche Ammonoxidation von Propan wie in Beispiel 1 wiederholt. Die Ergebnisse der Bewertung der vorstehenden Ammonoxidation sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

# DE 198 35 247 A 1

## Vergleichsbeispiel 1

### Herstellung eines Ammonoxidationskatalysators

Ein Katalysator wurde im wesentlichen auf die gleiche Weise wie in Beispiel 1 hergestellt, mit der Ausnahme, daß 0,61 g Oxalsäure ( $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) (anstelle von 8,27 g) verwendet wurden. In der erhaltenen Lösung B betrug das  $[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4:\text{Nb}]$ -Molverhältnis 0,2. Die Zusammensetzung des Katalysators und die Bedingungen für die Herstellung des Katalysators sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

### Röntgenbeugungsmessung

Am vorstehend erhaltenen Katalysator wurde im wesentlichen die gleiche Messung des XRD-Musters wie in Beispiel 1 wiederholt. Das erhaltene XRD-Muster ist in Fig. 4 dargestellt. Das Intensitätsverhältnis R ist in Tabelle 1 aufgeführt.

### Ammonoxidation von Propan

Unter Verwendung des vorstehend erhaltenen Katalysators wurde im wesentlichen die gleiche Ammonoxidation von Propan wie in Beispiel 1 wiederholt. Die Ergebnisse der Bewertung der vorstehenden Ammonoxidation sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

## Vergleichsbeispiel 2

### Herstellung eines Ammonoxidationskatalysators

Ein Ammonoxidationskatalysator, der ein Verbundoxid der Formel  $\text{Mo}_{1,0}\text{V}_{0,33}\text{Nb}_{0,11}\text{Te}_{0,22}\text{O}_n$  enthielt, wurde auf folgende Weise hergestellt.

39,0 g Ammoniumheptamolybdat  $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ , 8,53 g Ammoniummetavanadat  $(\text{NH}_4\text{VO}_3)$  und 11,16 g Tellursäure ( $\text{H}_6\text{TeO}_6$ ) wurden in 160 g Wasser mit einer Temperatur von 60°C unter Rühren gelöst. Anschließend wurde auf 30°C gekühlt. Man erhielt eine Lösung (Lösung A).

4,25 g Niobsäure ( $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ -Gehalt: 76,0 Gew.-%) und 22,9 g Oxalsäure ( $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) wurden in 50 g Wasser mit einer Temperatur von 60°C unter Rühren gelöst. Anschließend wurde auf 30°C gekühlt. Man erhielt eine Lösung (Lösung B). In der erhaltenen Lösung B betrug das  $[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4:\text{Nb}]$ -Molverhältnis 7,5.

Die vorstehend erhaltene Lösung B wurde zu der vorstehend erhaltenen Lösung A gegeben. Das erhaltene Gemisch wurde etwa 30 Minuten gerührt. Man erhielt ein Ausgangsmaterialgemisch.

Das erhaltene Ausgangsmaterialgemisch wurde einer Sprühtrocknung unterworfen, indem man es auf ein auf 140°C erwärmtes, mit Teflon beschichtetes Eisenblech sprühte. Man erhielt eine getrocknete, teilchenförmige Katalysatorvorstufe.

Anschließend wurden 10 g der vorstehend erhaltenen Katalysatorvorstufe im wesentlichen auf die gleiche Weise wie in Beispiel 1 calciniert. Man erhielt einen Katalysator. Die Zusammensetzung des Katalysators und die Bedingungen für die Herstellung des Katalysators sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

### Röntgenbeugungsmessung

Am vorstehend erhaltenen Katalysator wurde im wesentlichen die gleiche Messung des XRD-Musters wie in Beispiel 1 wiederholt. Im erhaltenen XRD-Muster trat kein Peak bei einem Beugungswinkel ( $2\theta$ ) von  $27,3 \pm 0,3^\circ$  auf.

### Ammonoxidation von Propan

Unter Verwendung des vorstehend erhaltenen Katalysators wurde im wesentlichen die gleiche Ammonoxidation von Propan wie in Beispiel 1 wiederholt. Die Ergebnisse der Bewertung der vorstehenden Ammonoxidation sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

## Vergleichsbeispiel 3

### Herstellung eines Ammonoxidationskatalysators

6,0 g der im vorstehenden Vergleichsbeispiel 2 erhaltenen Katalysatorvorstufe wurden in eine Porzellanschale gegeben und 2 Stunden bei 250°C in einer Luftatmosphäre vorcalciniert. Man erhielt ein Oxid. 3 g des erhaltenen Oxids wurden in ein Quarzrohr mit einem Innendurchmesser von 20 mm gefüllt und sodann 2 Stunden bei 600°C unter einem Stickstoffgasstrom mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 350  $\text{Ncm}^3/\text{min}$  calciniert. Man erhielt einen Katalysator. Die Zusammensetzung des Katalysators und die Bedingungen für die Herstellung des Katalysators sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

### Röntgenbeugungsmessung

Am vorstehend erhaltenen Katalysator wurde im wesentlichen die gleiche Messung des XRD-Musters wie in Beispiel 1 wiederholt. Das erhaltene Intensitätsverhältnis R ist in Tabelle 1 aufgeführt.

## Ammonoxidation von Propan

Unter Verwendung des vorstehend erhaltenen Katalysators wurde im wesentlichen die gleiche Ammonoxidation von Propan wie in Beispiel 1 wiederholt. Die Ergebnisse der Bewertung der vorstehenden Ammonoxidation sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

## Vergleichsbeispiel 4

## Herstellung eines Ammonoxidationskatalysators

Ein Ammonoxidationskatalysator, der ein Verbundoxid der Formel  $\text{Mo}_{1,0}\text{V}_{0,33}\text{Nb}_{0,11}\text{Te}_{0,40}\text{O}_n$  enthielt, wurde auf folgende Weise hergestellt.

39,0 g Ammoniumheptamolybdat  $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ , 8,53 g Ammoniummetavanadat  $(\text{NH}_4\text{VO}_3)$  und 20,30 g Tellursäure  $(\text{H}_6\text{TeO}_6)$  wurden in 160 g Wasser mit einer Temperatur von  $60^\circ\text{C}$  unter Rühren gelöst. Anschließend wurde auf  $30^\circ\text{C}$  gekühlt. Man erhielt eine Lösung (Lösung A).

4,25 g Niobsäure  $(\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O})$  ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ -Gehalt: 76,0 Gew.-%) und 22,9 g Oxalsäure  $(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$  wurden in 50 g Wasser mit einer Temperatur von  $60^\circ\text{C}$  unter Rühren gelöst. Man erhielt eine Lösung (Lösung B). In der erhaltenen Lösung B betrug das  $[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4:\text{Nb}]$ -Molverhältnis 7,5.

Die vorstehend erhaltene Lösung B wurde zu der vorstehend erhaltenen Lösung A gegeben. Das erhaltene Gemisch wurde etwa 30 Minuten gerührt. Man erhielt ein Ausgangsmaterialgemisch.

Das erhaltene Ausgangsmaterialgemisch wurde einer Sprühtrocknung unterworfen, indem man es auf ein auf  $140^\circ\text{C}$  erwärmtes, mit Teflon beschichtetes Eisenblech sprühte. Man erhielt eine getrocknete, teilchenförmige Katalysatorvorstufe.

6,0 g der erhaltenen Katalysatorvorstufe wurden in eine Porzellanschale gegeben und 2 Stunden bei  $250^\circ\text{C}$  in einer Luftatmosphäre vorcalciniert. Man erhielt ein Oxid. 3 g des erhaltenen Oxids wurden in ein Quarzrohr mit einem Innendurchmesser von 20 mm gefüllt und sodann 2 Stunden bei  $600^\circ\text{C}$  unter einem Stickstoffgasstrom mit einer Strömungsgeschwindigkeit von  $300 \text{ Ncm}^3/\text{min}$  calciniert. Man erhielt einen Katalysator. Die Zusammensetzung des Katalysators und die Bedingungen für die Herstellung des Katalysators sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

## Röntgenbeugungsmessung

Am vorstehend erhaltenen Katalysator wurde im wesentlichen die gleiche Messung des XRD-Musters wie in Beispiel 1 wiederholt. Das erhaltene XRD-Muster ist in Fig. 5 dargestellt. Das Intensitätsverhältnis R ist in Tabelle 1 aufgeführt.

## Ammonoxidation von Propan

Unter Verwendung des vorstehend erhaltenen Katalysators wurde im wesentlichen die gleiche Ammonoxidation von Propan wie in Beispiel 1 wiederholt. Die Ergebnisse der Bewertung der vorstehenden Ammonoxidation sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

## Vergleichsbeispiel 5

## Herstellung eines Ammonoxidationskatalysators

5,0 g der im vorstehenden Beispiel 1 erhaltenen Katalysatorvorstufe wurden in eine Porzellanschale gegeben und 1 Stunde bei  $380^\circ\text{C}$  in einer Luftatmosphäre vorcalciniert. Man erhielt ein Oxid. 2 g des erhaltenen Oxids wurden in ein Quarzrohr mit einem Innendurchmesser von 20 mm gefüllt und sodann 2 Stunden bei  $600^\circ\text{C}$  unter einem Stickstoffgasstrom mit einer Strömungsgeschwindigkeit von  $200 \text{ Ncm}^3/\text{min}$  calciniert. Man erhielt einen Katalysator. Die Zusammensetzung des Katalysators und die Bedingungen für die Herstellung des Katalysators sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

## Röntgenbeugungsmessung

Am vorstehend erhaltenen Katalysator wurde im wesentlichen die gleiche Messung des XRD-Musters wie in Beispiel 1 wiederholt. Das erhaltene XRD-Muster ist in Fig. 6 dargestellt. Das Intensitätsverhältnis R ist in Tabelle 1 aufgeführt.

## Ammonoxidation von Propan

Unter Verwendung des vorstehend erhaltenen Katalysators wurde im wesentlichen die gleiche Ammonoxidation von Propan wie in Beispiel 1 wiederholt. Die Ergebnisse der Bewertung der vorstehenden Ammonoxidation sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

## Vergleichsbeispiel 6

## Herstellung eines Ammonoxidationskatalysators

5,0 g der im vorstehenden Beispiel 1 erhaltenen Katalysatorvorstufe wurden in eine Porzellanschale gegeben und 2 Stunden bei  $360^\circ\text{C}$  in einer Luftatmosphäre vorcalciniert. Man erhielt ein Oxid. 2 g des erhaltenen Oxids wurden in ein Quarzrohr mit einem Innendurchmesser von 20 mm gefüllt und sodann 2 Stunden bei  $600^\circ\text{C}$  unter einem Stickstoffgas-

# DE 198 35 247 A 1

strom mit einer Strömungsgeschwindigkeit von  $200 \text{ Ncm}^3/\text{min}$  calciniert. Man erhielt einen Katalysator. Die Zusammensetzung des Katalysators und die Bedingungen für die Herstellung des Katalysators sind in Tabelle 1 aufgeführt.

## Röntgenbeugungsmessung

5

Am vorstehend erhaltenen Katalysator wurde im wesentlichen die gleiche Messung des XRD-Musters wie in Beispiel 1 wiederholt. Das Intensitätsverhältnis R ist in Tabelle 1 aufgeführt.

## Ammonoxidation von Propan

10

Unter Verwendung des vorstehend erhaltenen Katalysators wurde im wesentlichen die gleiche Ammonoxidation von Propan wie in Beispiel 1 wiederholt. Die Ergebnisse der Bewertung der vorstehenden Ammonoxidation sind in Tabelle 3 aufgeführt.

## Vergleichsbeispiel 7

15

### Herstellung eines Ammonoxidationskatalysators

1,0 g des im vorstehenden Beispiel 1 erhaltenen Katalysators wurden in eine Porzellanschale gegeben und 2 Stunden bei  $450^\circ\text{C}$  in einer Luftatmosphäre nachcalciniert. Man erhielt einen Katalysator. Die Zusammensetzung des Katalysators und die Bedingungen für die Herstellung des Katalysators sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

20

## Röntgenbeugungsmessung

Am vorstehend erhaltenen Katalysator wurde im wesentlichen die gleiche Messung des XRD-Musters wie in Beispiel 1 wiederholt. Das Intensitätsverhältnis R ist in Tabelle 1 aufgeführt.

25

## Ammonoxidation von Propan

Unter Verwendung des vorstehend erhaltenen Katalysators wurde im wesentlichen die gleiche Ammonoxidation von Propan wie in Beispiel 1 wiederholt. Die Ergebnisse der Bewertung der vorstehenden Ammonoxidation sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

30

## Vergleichsbeispiel 8

35

### Herstellung eines Ammonoxidationskatalysators

Ein Katalysator wurde im wesentlichen auf die gleiche Weise wie in Beispiel 1 hergestellt, mit der Ausnahme, daß die Calciniierung 6 Stunden (anstelle von 2 Stunden) durchgeführt wurde. Die Zusammensetzung des Katalysators und die Bedingungen für die Herstellung des Katalysators sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

40

## Röntgenbeugungsmessung

Am vorstehend erhaltenen Katalysator wurde im wesentlichen die gleiche Messung des XRD-Musters wie in Beispiel 1 wiederholt. Das erhaltene Intensitätsverhältnis R ist in Tabelle 1 aufgeführt.

45

## Ammonoxidation von Propan

Unter Verwendung des vorstehend erhaltenen Katalysators wurde im wesentlichen die gleiche Ammonoxidation von Propan wie in Beispiel 1 wiederholt. Die Ergebnisse der Bewertung der vorstehenden Ammonoxidation sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

50

## Beispiel 11

### Herstellung eines Ammonoxidationskatalysators

55

Ein Ammonoxidationskatalysator, der ein auf einen Siliciumdioxidträger aufgebrachtes Verbundoxid umfaßte, wobei der Siliciumdioxidträger in einer Menge von 30 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht aus Verbundoxid und Siliciumdioxidträger vorhanden war, und wobei das Verbundoxid die Formel  $\text{Mo}_{1,0}\text{V}_{0,33}\text{Nb}_{0,11}\text{Te}_{0,22}\text{O}_n$  aufwies, wurde auf folgende Weise hergestellt.

60

164,31 g Ammoniumheptamolybdat  $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ , 36,05 g Ammoniummetavanadat  $(\text{NH}_4\text{VO}_3)$  und 47,15 g Tellursäure  $(\text{H}_6\text{TeO}_6)$  wurden in 720 g Wasser mit einer Temperatur von  $60^\circ\text{C}$  unter Rühren gelöst. Man erhielt eine Lösung (Lösung A).

17,64 g Niobsäure  $(\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O})$  ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ -Gehalt: 76,6 Gew.-%) und 38,45 g Oxalsäure  $(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$  wurden in 170 g Wasser mit einer Temperatur von  $60^\circ\text{C}$  unter Rühren gelöst. Anschließend wurde auf  $30^\circ\text{C}$  gekühlt. Man erhielt eine Lösung (Lösung B) In der erhaltenen Lösung B betrug das  $[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4:\text{Nb}]$ -Molverhältnis 3,0.

65

Die vorstehend erhaltene Lösung A wurde mit 300 g eines Siliciumdioxidsols mit einem  $\text{SiO}_2$ -Gehalt von 30 Gew.-% unter Rühren versetzt. Das erhaltene Gemisch wurde sodann auf  $30^\circ\text{C}$  gekühlt, wonach die vorstehend erhaltene Lösung

B zugegeben wurde. Man erhielt ein Ausgangsmaterialgemisch.

Das erhaltene Ausgangsmaterialgemisch wurde unter Verwendung einer Sprühtrocknungsvorrichtung vom Zentrifugationstyp unter folgenden Bedingungen sprühgetrocknet: Einlaßtemperatur der Vorrichtung 240°C und Auslaßtemperatur der Vorrichtung 145°C. Man erhielt eine getrocknete, teilchenförmige Katalysatorvorstufe.

Die erhaltene Katalysatorvorstufe wurde 2 Stunden bei 275°C in einer Luftatmosphäre vorcalciniert. 80 g des erhaltenen Oxids wurden in ein Rohr aus rostfreiem Stahl mit einem Innendurchmesser von 1 Zoll gefüllt und sodann bei einer Temperatur von 600°C 2 Stunden unter einem Stickstoffgasstrom mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 150 Ncm<sup>3</sup>/min calciniert. Man erhielt einen Katalysator. Die Zusammensetzung des Katalysators und die Bedingungen für die Herstellung des Katalysators sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

#### Röntgenbeugungsmessung

Am vorstehend erhaltenen Katalysator wurde im wesentlichen die gleiche Messung des XRD-Musters wie in Beispiel 1 wiederholt. Das erhaltene XRD-Muster ist in Fig. 7 abgebildet. Das Intensitätsverhältnis R ist in Tabelle 2 aufgeführt.

#### Ammonoxidation von Propan

Unter Verwendung des vorstehend erhaltenen Katalysators wurde eine Ammonoxidation von Propan auf folgende Weise durchgeführt.

45 g des erhaltenen Katalysators wurden in einen Wirbelschichtreaktor aus Vycor-Glas mit einem Innendurchmesser von 25 mm gefüllt. Im Reaktor, der den Katalysator enthielt, wurde eine Ammonoxidation von Propan unter folgenden Bedingungen durchgeführt: Strömungsgeschwindigkeit des gasförmigen Einsatzmaterialgemisches (d. h. gasförmiges Gemisch aus Propan, Ammoniak, molekularem Sauerstoff und Helium) 350 Ncm<sup>3</sup>/min, Molverhältnis von [Propan:Ammoniak:molekularem Sauerstoff:Helium] im gasförmigen Ausgangsmaterialgemisch 1,0 : 1,2 : 3,0 : 12,0, Ammonoxidationstemperatur 430°C, Ammonoxidationsdruck 1 atm und Kontaktzeit zwischen dem Katalysator und dem gasförmigen Ausgangsmaterialgemisch 3,0 sec · g/cm<sup>3</sup>. Das gebildete gasförmige Reaktionsgemisch wurde durch on-line-Chromatographie analysiert.

Die Ergebnisse der Bewertung der vorstehenden Ammonoxidation sind in Tabelle 4 zusammengestellt.

#### Beispiel 12

##### Herstellung eines Ammonoxidationskatalysators

Ein Katalysator wurde im wesentlichen auf die gleiche Weise wie in Beispiel 11 hergestellt, mit der Ausnahme, daß bei der Herstellung der Lösung B 34,60 g Oxalsäure (H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O) (anstelle von 38,45 g) verwendet wurden. In der erhaltenen Lösung B betrug das [H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Nb]-Molverhältnis 2,7. Die Zusammensetzung des Katalysators und die Bedingungen für die Herstellung des Katalysators sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

#### Röntgenbeugungsmessung

Am vorstehend erhaltenen Katalysator wurde im wesentlichen die gleiche Messung des XRD-Musters wie in Beispiel 1 wiederholt. Das erhaltene Intensitätsverhältnis R ist in Tabelle 2 aufgeführt.

#### Ammonoxidation von Propan

Unter Verwendung des vorstehend erhaltenen Katalysators wurde im wesentlichen die gleiche Ammonoxidation von Propan wie in Beispiel 11 wiederholt. Die Ergebnisse der Bewertung der vorstehenden Ammonoxidation sind in Tabelle 4 zusammengestellt.

#### Beispiel 13

##### Herstellung eines Ammonoxidationskatalysators

Ein Katalysator wurde im wesentlichen auf die gleiche Weise wie in Beispiel 11 hergestellt, mit der Ausnahme, daß bei der Herstellung der Lösung B 44,85 g Oxalsäure (H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O) (anstelle von 38,45 g) verwendet wurden. In der erhaltenen Lösung B betrug das [H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Nb]-Molverhältnis 3,5.

Die Zusammensetzung des Katalysators und die Bedingungen für die Herstellung des Katalysators sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

#### Röntgenbeugungsmessung

Am vorstehend erhaltenen Katalysator wurde im wesentlichen die gleiche Messung des XRD-Musters wie in Beispiel 1 wiederholt. Das erhaltene Intensitätsverhältnis R ist in Tabelle 2 aufgeführt.

#### Ammonoxidation von Propan

Unter Verwendung des vorstehend erhaltenen Katalysators wurde im wesentlichen die gleiche Ammonoxidation von Propan wie in Beispiel 11 wiederholt. Die Ergebnisse der Bewertung der vorstehenden Ammonoxidation sind in Tabelle 4 zusammengestellt.

4 zusammengestellt.

## Beispiel 14

## Herstellung eines Ammonoxidationskatalysators

5

Ein Katalysator wurde im wesentlichen auf die gleiche Weise wie in Beispiel 11 hergestellt, mit der Ausnahme, daß bei der Herstellung der Lösung B 160 g Wasser (anstelle von 170 g) verwendet wurden und 6,9 g 25 gew.-%iges wäßriges Ammoniak zugesetzt wurden. In der erhaltenen Lösung B betrug das  $[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4:\text{Nb}]$ -Molverhältnis 3,0 und das  $[\text{Ammoniak}:\text{Nb}]$ -Molverhältnis 1,0. Die Zusammensetzung des Katalysators und die Bedingungen für die Herstellung des Katalysators sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

10

## Röntgenbeugungsmessung

Am vorstehend erhaltenen Katalysator wurde im wesentlichen die gleiche Messung des XRD-Musters wie in Beispiel 1 wiederholt. Das erhaltene Intensitätsverhältnis R ist in Tabelle 2 aufgeführt.

15

## Ammonoxidation von Propan

Unter Verwendung des vorstehend erhaltenen Katalysators wurde im wesentlichen die gleiche Ammonoxidation von Propan wie in Beispiel 11 wiederholt. Die Ergebnisse der Bewertung der vorstehenden Ammonoxidation sind in Tabelle 4 zusammengestellt.

20

## Vergleichsbeispiel 9

25

## Herstellung eines Ammonoxidationskatalysators

Ein Katalysator wurde im wesentlichen auf die gleiche Weise wie in Beispiel 11 hergestellt, mit der Ausnahme, daß bei der Herstellung der Lösung B 150 g Wasser (anstelle von 170 g) verwendet wurden und 16,6 g 25 gew.-%iges wäßriges Ammoniak zugesetzt wurden. In der erhaltenen Lösung B betrug das  $[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4:\text{Nb}]$ -Molverhältnis 3,0 und das  $[\text{Ammoniak}:\text{Nb}]$ -Molverhältnis 2,4. Die Zusammensetzung des Katalysators und die Bedingungen für die Herstellung des Katalysators sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

30

## Röntgenbeugungsmessung

35

Am vorstehend erhaltenen Katalysator wurde im wesentlichen die gleiche Messung des XRD-Musters wie in Beispiel 1 wiederholt. Das erhaltene Intensitätsverhältnis R ist in Tabelle 2 aufgeführt.

## Ammonoxidation von Propan

40

Unter Verwendung des vorstehend erhaltenen Katalysators wurde im wesentlichen die gleiche Ammonoxidation von Propan wie in Beispiel 11 wiederholt. Die Ergebnisse der Bewertung der vorstehenden Ammonoxidation sind in Tabelle 4 zusammengestellt.

## Vergleichsbeispiel 10

45

## Herstellung eines Ammonoxidationskatalysators

Ein Katalysator wurde im wesentlichen auf die gleiche Weise wie in Beispiel 11 hergestellt, mit der Ausnahme, daß bei der Herstellung der Lösung B 96,11 g Oxalsäure ( $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) (anstelle von 38,45 g) verwendet wurden. In der erhaltenen Lösung B betrug das  $[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4:\text{Nb}]$ -Molverhältnis 7,5. Die Zusammensetzung des Katalysators und die Bedingungen für die Herstellung des Katalysators sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

50

## Röntgenbeugungsmessung

55

Am vorstehend erhaltenen Katalysator wurde im wesentlichen die gleiche Messung des XRD-Musters wie in Beispiel 1 wiederholt. Das erhaltene Intensitätsverhältnis R ist in Tabelle 2 aufgeführt.

## Ammonoxidation von Propan

60

Unter Verwendung des vorstehend erhaltenen Katalysators wurde im wesentlichen die gleiche Ammonoxidation von Propan wie in Beispiel 11 wiederholt. Die Ergebnisse der Bewertung der vorstehenden Ammonoxidation sind in Tabelle 4 zusammengestellt.

65

# DE 198 35 247 A 1

## Vergleichsbeispiel 11

### Herstellung eines Ammonoxidationskatalysators

Ein Katalysator wurde im wesentlichen auf die gleiche Weise wie in Beispiel 11 hergestellt, mit der Ausnahme, daß bei der Herstellung der Lösung B 3,84 g Oxalsäure ( $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) (anstelle von 38,45 g) verwendet wurden. In der erhaltenen Lösung B betrug das  $[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4:\text{Nb}]$ -Molverhältnis 0,3. Die Zusammensetzung des Katalysators und die Bedingungen für die Herstellung des Katalysators sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

### Röntgenbeugungsmessung

Am vorstehend erhaltenen Katalysator wurde im wesentlichen die gleiche Messung des XRD-Musters wie in Beispiel 1 wiederholt. Das erhaltene Intensitätsverhältnis R ist in Tabelle 2 aufgeführt.

### Ammonoxidation von Propan

Unter Verwendung des vorstehend erhaltenen Katalysators wurde im wesentlichen die gleiche Ammonoxidation von Propan wie in Beispiel 11 wiederholt. Die Ergebnisse der Bewertung der vorstehenden Ammonoxidation sind in Tabelle 4 zusammengestellt.

## Vergleichsbeispiel 12

### Herstellung eines Ammonoxidationskatalysators

45,0 g des im vorstehenden Beispiel 11 erhaltenen Katalysators wurden in eine Porzellanschale gegeben und 2 Stunden bei  $450^\circ\text{C}$  in einer Luftatmosphäre nachcalciniert. Man erhielt einen Katalysator. Die Zusammensetzung des Katalysators und die Bedingungen für die Herstellung des Katalysators sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

### Röntgenbeugungsmessung

Am vorstehend erhaltenen Katalysator wurde im wesentlichen die gleiche Messung des XRD-Musters wie in Beispiel 1 wiederholt. Das erhaltene XRD-Muster ist in Fig. 8 dargestellt. Das Intensitätsverhältnis R ist in Tabelle 2 aufgeführt.

### Ammonoxidation von Propan

Unter Verwendung des vorstehend erhaltenen Katalysators wurde im wesentlichen die gleiche Ammonoxidation von Propan wie in Beispiel 11 wiederholt. Die Ergebnisse der Bewertung der vorstehenden Ammonoxidation sind in Tabelle 4 zusammengestellt.

Tabelle 1

	Zusammensetzung des Ammonoxidationskatalysators	Molverhältnis zu Nb <sup>1)</sup> H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Vorcalcinierung Temp. Zeit (°C) (h)	Calcinierung Temp. Zeit (°C) (h)	Mahlen	Recalcinieren Temp. Zeit (°C) (h)	Nachcalcinieren Temp. Zeit (°C) (h)	Intensitätsverhältnis R <sup>2)</sup>
Bsp. 1	Mo <sub>1,0</sub> V <sub>0,33</sub> Nb <sub>0,11</sub> Te <sub>0,22</sub> O <sub>n</sub>	2,7	-	600 2	nein	-	-	0,46
Bsp. 2	Mo <sub>1,0</sub> V <sub>0,33</sub> Nb <sub>0,11</sub> Te <sub>0,22</sub> O <sub>n</sub>	2,7	-	600 2	nein	550 2	-	0,47
Bsp. 3	Mo <sub>1,0</sub> V <sub>0,33</sub> Nb <sub>0,11</sub> Te <sub>0,22</sub> O <sub>n</sub>	2,7	-	600 2	40 min	550 2	-	0,56
Bsp. 4	Mo <sub>1,0</sub> V <sub>0,33</sub> Nb <sub>0,11</sub> Te <sub>0,22</sub> O <sub>n</sub>	2,7	-	600 2	40 min	550 1	-	0,55
Bsp. 5	Mo <sub>1,0</sub> V <sub>0,33</sub> Nb <sub>0,11</sub> Te <sub>0,22</sub> O <sub>n</sub>	2,8	-	600 2	nein	-	-	0,45
Bsp. 6	Mo <sub>1,0</sub> V <sub>0,33</sub> Nb <sub>0,11</sub> Te <sub>0,22</sub> O <sub>n</sub>	3,0	-	600 2	nein	-	-	0,46
Bsp. 7	Mo <sub>1,0</sub> V <sub>0,33</sub> Nb <sub>0,11</sub> Te <sub>0,22</sub> O <sub>n</sub>	3,0	-	600 2	nein	-	320 0,3	0,48
Bsp. 8	Mo <sub>1,0</sub> V <sub>0,33</sub> Nb <sub>0,11</sub> Te <sub>0,22</sub> O <sub>n</sub>	3,0	-	600 2	nein	-	330 0,2	0,48
Bsp. 9	Mo <sub>1,0</sub> V <sub>0,33</sub> Nb <sub>0,11</sub> Te <sub>0,22</sub> O <sub>n</sub>	2,7	250 1	600 2	nein	-	-	0,45
Bsp. 10	Mo <sub>1,0</sub> V <sub>0,33</sub> Nb <sub>0,11</sub> Te <sub>0,22</sub> Zr <sub>0,005</sub> O <sub>n</sub>	2,7	-	600 2	nein	-	-	0,49
Vgl. -	Mo <sub>1,0</sub> V <sub>0,33</sub> Nb <sub>0,11</sub> Te <sub>0,22</sub> O <sub>n</sub>	0,2	-	600 2	nein	-	-	0,01
bsp. 1								
Vgl. -	Mo <sub>1,0</sub> V <sub>0,33</sub> Nb <sub>0,11</sub> Te <sub>0,22</sub> O <sub>n</sub>	7,5	-	600 2	nein	-	-	0
bsp. 2								
Vgl. -	Mo <sub>1,0</sub> V <sub>0,33</sub> Nb <sub>0,11</sub> Te <sub>0,22</sub> O <sub>n</sub>	7,5	250 2	600 2	nein	-	-	0,20
bsp. 3								

Tabelle 1 (Forts)

Zusammensetzung des Ammonoxidationskatalysators	Molverhältnis zu Nb <sup>1)</sup> H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Molverhältnis		Vorealcinierung		Mahlen		Recalcinieren		Nachcalciniere		Intensitätsverhältnis R <sup>2)</sup>
		Ammoniak	Temp. (°C)	Temp. (°C)	Zeit (h)	Temp. (°C)	Zeit (h)	Temp. (°C)	Zeit (h)	Temp. (°C)	Zeit (h)	
Vgl.- bsp. 4	Mo <sub>1,0</sub> V <sub>0,33</sub> Nb <sub>0,11</sub> Te <sub>0,40</sub> O <sub>n</sub>	7,5	0	250	2	600	2	nein	-	-	-	0,02
Vgl.- bsp. 5	Mo <sub>1,0</sub> V <sub>0,33</sub> Nb <sub>0,11</sub> Te <sub>0,22</sub> O <sub>n</sub>	2,7	0	380	1	600	2	nein	-	-	-	0,32
Vgl.- bsp. 6	Mo <sub>1,0</sub> V <sub>0,33</sub> Nb <sub>0,11</sub> Te <sub>0,22</sub> O <sub>n</sub>	2,7	0	-360	2	600	2	nein	-	-	-	0,18
Vgl.- bsp. 7	Mo <sub>1,0</sub> V <sub>0,33</sub> Nb <sub>0,11</sub> Te <sub>0,22</sub> O <sub>n</sub>	2,7	0	-	-	600	2	nein	-	450	2	0,88
Vgl.- bsp. 8	Mo <sub>1,0</sub> V <sub>0,33</sub> Nb <sub>0,11</sub> Te <sub>0,22</sub> O <sub>n</sub>	2,7	0	-	-	600	6	nein	-	-	-	0,82

Anmerkung 1): Molverhältnis von Oxalsäure (H<sub>2</sub>O<sub>4</sub>C<sub>2</sub>) zu Niob (Nb); und Molverhältnis von Ammoniak zu Niob (Nb)

Anmerkung 2): Das Intensitätsverhältnis R bedeutet das durch die folgende Formel definierte Intensitätsverhältnis:  $R = P_1 / (P_1 + P_2)$  worin P<sub>1</sub> und P<sub>2</sub> die Intensitäten der Peaks 1 und 2 bedeuten, die bei Beugungswinkeln (2θ) von 27,3±0,3° bzw. 28,2±0,3° auftreten.

Tabelle 2

Zusammensetzung des Ammonoxidationskatalysators	Molverhältnis zu Nb <sup>1)</sup> H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Vorcalcinierung		Mahlen	Recalcinieren		Nachcalcinieren		Intensitätsverhältnis R <sup>2)</sup>
		Temp. (°C)	Zeit (h)		Temp. (°C)	Zeit (h)	Temp. (°C)	Zeit (h)	
Bsp. 11 Mo <sub>1,0</sub> V <sub>0,33</sub> Nb <sub>0,11</sub> Te <sub>0,22</sub> O <sub>n</sub> /SiO <sub>2</sub>	3,0	275	2	nein	-	-	-	-	0,69
Bsp. 12 Mo <sub>1,0</sub> V <sub>0,33</sub> Nb <sub>0,11</sub> Te <sub>0,22</sub> O <sub>n</sub> /SiO <sub>2</sub>	2,7	275	2	nein	-	-	-	-	0,49
Bsp. 13 Mo <sub>1,0</sub> V <sub>0,33</sub> Nb <sub>0,11</sub> Te <sub>0,22</sub> O <sub>n</sub> /SiO <sub>2</sub>	3,5	275	2	nein	-	-	-	-	0,64
Bsp. 14 Mo <sub>1,0</sub> V <sub>0,33</sub> Nb <sub>0,11</sub> Te <sub>0,22</sub> O <sub>n</sub> /SiO <sub>2</sub>	3,0	275	2	nein	-	-	-	-	0,55
Vgl. - Mo <sub>1,0</sub> V <sub>0,33</sub> Nb <sub>0,11</sub> Te <sub>0,22</sub> O <sub>n</sub> /SiO <sub>2</sub>	2,4	275	2	nein	-	-	-	-	0,16
bsp. 9 Mo <sub>1,0</sub> V <sub>0,33</sub> Nb <sub>0,11</sub> Te <sub>0,22</sub> O <sub>n</sub> /SiO <sub>2</sub>	7,5	275	2	nein	-	-	-	-	0,32
Vgl. - Mo <sub>1,0</sub> V <sub>0,33</sub> Nb <sub>0,11</sub> Te <sub>0,22</sub> O <sub>n</sub> /SiO <sub>2</sub>	0,3	275	2	nein	-	-	-	-	0,02
bsp. 11 Mo <sub>1,0</sub> V <sub>0,33</sub> Nb <sub>0,11</sub> Te <sub>0,22</sub> O <sub>n</sub> /SiO <sub>2</sub>	3,0	275	2	nein	-	-	450	2	0,87
Vgl. - Mo <sub>1,0</sub> V <sub>0,33</sub> Nb <sub>0,11</sub> Te <sub>0,22</sub> O <sub>n</sub> /SiO <sub>2</sub>									

Anmerkung 1): Molverhältnis von Oxalsäure (H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) zu Niob (Nb); und Molverhältnis von Ammoniak zu Niob (Nb)

Anmerkung 2): Das Intensitätsverhältnis R bedeutet das durch die folgende Formel definierte Intensitätsverhältnis:  $R = P_1 / (P_1 + P_2)$  worin P<sub>1</sub> und P<sub>2</sub> die Intensitäten der Peaks 1 und 2 bedeuten, die bei Beugungswinkeln (2θ) von 27,3±0,3° bzw. 28,2±0,3° auftreten.

Anmerkung 3): In den Beispielen 11 bis 14 und den Vergleichsbeispielen 9 bis 12 betrug die Menge des Siliciumdioxidträgers (SiO<sub>2</sub>) 30 Gew.-%.

Tabelle 3

	Ammonoxidationsbedingungen				Bewertung der Ammonoxidation		
	[Propan:Ammoniak: molekularer Sauerstoff:Helium]- Molverhältnis	Reaktions- temperatur (°C)	Kontaktzeit (sec·g/cm <sup>3</sup> )	Ammoniak- Zersetzungs- anteil (%)	Umwandlung von Propan (%)	Selektivität in bezug auf Acrylnitril (%)	Ausbeute an Acrylnitril (%)
Bsp. 1	1,0/1,2/3,0/14,8	420	1,2	32,1	90,8	61,8	56,1
Bsp. 1	1,0/1,2/3,0/14,8	420	1,2	32,8	91,5	61,3	56,1
Bsp. 1	1,0/1,2/3,0/14,8	420	0,5	30,5	92,9	63,5	58,9
Bsp. 1	1,0/1,2/3,0/14,8	420	0,5	29,4	93,1	63,3	58,9
Bsp. 1	1,0/1,2/3,0/14,8	420	1,2	31,0	90,4	61,2	55,4
Bsp. 1	1,0/1,2/3,0/14,8	420	1,2	33,1	89,7	60,2	54,0
Bsp. 1	1,0/1,2/3,0/14,8	420	1,2	32,2	90,5	61,2	55,4
Bsp. 1	1,0/1,2/3,0/14,8	420	1,2	31,8	90,6	61,6	55,6
Bsp. 1	1,0/1,2/3,0/14,8	420	1,2	33,1	89,2	61,9	55,2
Bsp. 1	1,0/1,2/3,0/14,8	420	1,2	30,7	90,6	61,7	55,9
Vgl.-bsp. 1	1,0/1,2/3,0/14,8	420	1,2	96,6	1,4	37,1	0,5
Vgl.-bsp. 2	1,0/1,2/3,0/14,8	420	1,2	93,3	10,3	40,9	4,2
Vgl.-bsp. 3	1,0/1,2/3,0/14,8	420	1,2	61,2	66,1	66,2	43,4
Vgl.-bsp. 4	1,0/1,2/3,0/14,8	420	1,2	97,5	7,4	36,9	2,7
Vgl.-bsp. 5	1,0/1,2/3,0/14,8	420	1,2	40,0	86,5	59,7	51,6
Vgl.-bsp. 6	1,0/1,2/3,0/14,8	420	1,2	59,7	41,7	58,9	24,6
Vgl.-bsp. 7	1,0/1,2/3,0/14,8	420	1,2	80,4	35,5	59,3	21,0
Vgl.-bsp. 8	1,0/1,2/3,0/14,8	420	1,2	79,1	30,5	63,9	19,5

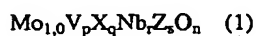
Tabelle 4

Ammonoxidationsbedingungen				Bewertung der Ammonoxidation		
[Propan:Ammoniak: molekularer Sauerstoff:Helium]- Molverhältnis	Reaktions- temperatur (°C)	Kontaktzeit (sec/cm <sup>3</sup> )	Ammoniak- Zersetzungs- anteil (%)	Umwandlung von Propan (%)	Selektivität in bezug auf Acrylnitril (%)	Ausbeute an Acrylnitril (%)
Bsp. 11 1,0/1,2/3,0/12,0	430	3,0	31,6	85,2	60,9	51,9
Bsp. 12 1,0/1,2/3,0/12,0	430	3,0	31,4	84,0	57,0	47,9
Bsp. 13 1,0/1,2/3,0/12,0	430	3,0	31,3	84,9	60,1	51,0
Bsp. 14 1,0/1,2/3,0/12,0	430	3,0	31,5	85,0	59,0	50,2
Vgl.-bsp. 9 1,0/1,2/3,0/12,0	430	3,0	61,2	72,8	46,6	33,9
Vgl.-bsp. 10 1,0/1,2/3,0/12,0	430	3,0	47,7	74,1	52,8	39,1
Vgl.-bsp. 11 1,0/1,2/3,0/12,0	430	3,0	95,8	1,2	31,2	0,4
Vgl.-bsp. 12 1,0/1,2/3,0/12,0	430	3,0	63,5	44,1	56,7	25,0

Bei Verwendung des erfindungsgemäßen Ammonoxidationskatalysators zur Herstellung von Acrylnitril oder Methacrylnitril aus Propan oder Isobutan lassen sich nicht nur Acrylnitril oder Methacrylnitril in hoher Ausbeute herstellen, sondern es wird auch die oxidative Zersetzung des als Ausgangsmaterial verwendeten Ammoniaks zu Stickstoff in wirksamer Weise unterdrückt, wodurch sich eine verbesserte Verwertung des als Ausgangsmaterial verwendeten Ammoniaks ergibt.

## Patentansprüche

1. Ammonoxidationskatalysator zur Verwendung bei der Herstellung von Acrylnitril oder Methacrylnitril aus Propan oder Isobutan durch Ammonoxidation in der Gasphase, umfassend ein Verbundoxid der folgenden Formel (1):



worin:

X mindestens ein aus der Gruppe Tellur und Antimon ausgewähltes Element bedeutet;

Z mindestens ein aus der Gruppe Tantal, Wolfram, Chrom, Titan, Zirkonium, Wismuth, Zinn, Hafnium, Mangan, Rhenium, Eisen, Ruthenium, Kobalt, Rhodium, Nickel, Palladium, Platin, Silber, Zink, Bor, Aluminium, Gallium, Indium, Germanium, Blei, Phosphor, Seltene Erdmetalle und Erdalkalimetalle ausgewähltes Element bedeutet; und p, q, r, s und n jeweils die Atomverhältnisse von Vanadium, X, Niob, Z und Sauerstoff in bezug zu Molybdän bedeuten,

wobei

$$0,1 \leq p \leq 0,6;$$

$$0,01 \leq q \leq 0,6;$$

$$0,01 \leq r \leq 0,6;$$

$$0 \leq s \leq 1; \text{ und}$$

n eine durch die Valenzerfordernisse der übrigen vorhandenen Elemente festgelegte Zahl bedeutet,

wobei das Verbundoxid ein Röntgenbeugungsmuster aufweist, das der folgenden Beziehung (2) genügt:

$$0,40 \leq R \leq 0,75 \quad (2)$$

worin R das durch die folgende Formel (3) definierte Intensitätsverhältnis bedeutet:

$$R = P_1 / (P_1 + P_2) \quad (3)$$

worin  $P_1$  und  $P_2$  die Intensitäten des Peaks 1 und des Peaks 2, die bei Beugungswinkeln ( $2\theta$ ) von  $27,3 \pm 0,3^\circ$  bzw.  $28,2 \pm 0,3^\circ$  auftreten, bedeuten.

2. Katalysator nach Anspruch 1, wobei R in der Formel (1) die folgende Beziehung erfüllt:

$$0,43 \leq R \leq 0,70.$$

3. Katalysator nach Anspruch 1 oder 2, der zusätzlich einen Siliciumdioxidträger umfaßt, auf den das Verbundoxid aufgebracht ist, wobei der Siliciumdioxidträger in einer Menge von 20 bis 60 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Verbundoxids und des Siliciumdioxidträgers vorhanden ist.

4. Verfahren zur Herstellung von Acrylnitril oder Methacrylnitril, das die Umsetzung von Propan oder Isobutan mit Ammoniak und molekularem Sauerstoff in der Gasphase in Gegenwart des Katalysators nach Anspruch 1 umfaßt.

5. Verfahren nach Anspruch 4, wobei R in der Formel (1) die folgende Beziehung erfüllt:

$$0,43 \leq R \leq 0,70.$$

6. Verfahren nach Anspruch 4 oder 5, wobei der Katalysator ferner einen Siliciumdioxidträger umfaßt, auf den das Verbundoxid aufgebracht ist, wobei der Siliciumdioxidträger in einer Menge von 20 bis 60 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Verbundoxids und des Siliciumdioxidträgers, vorhanden ist.

Hierzu 8 Seite(n) Zeichnungen

FIG.1

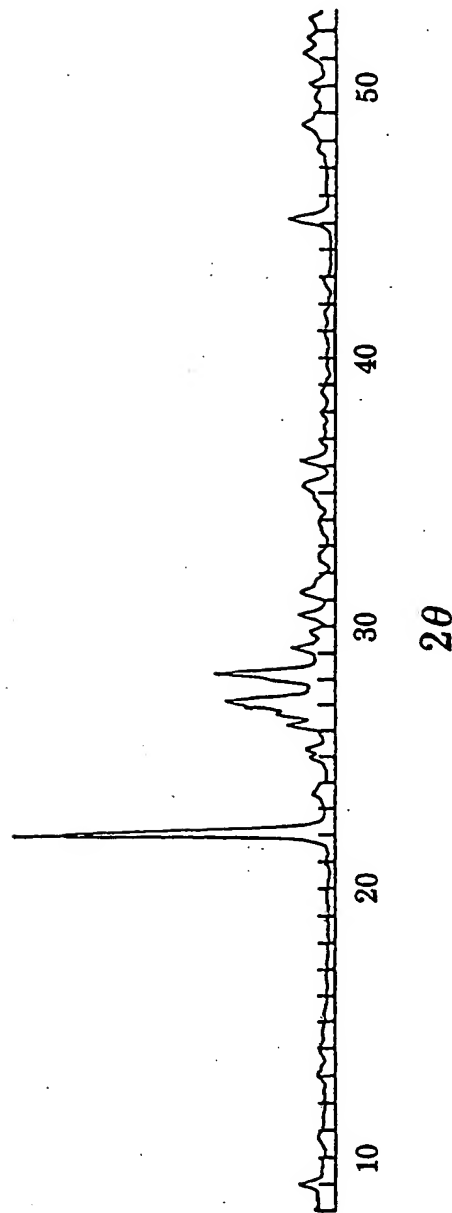


FIG.2

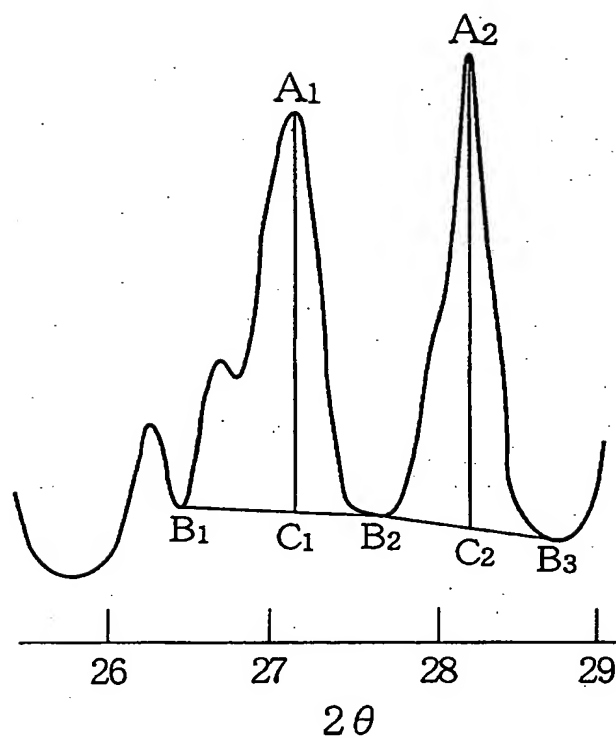


FIG.3

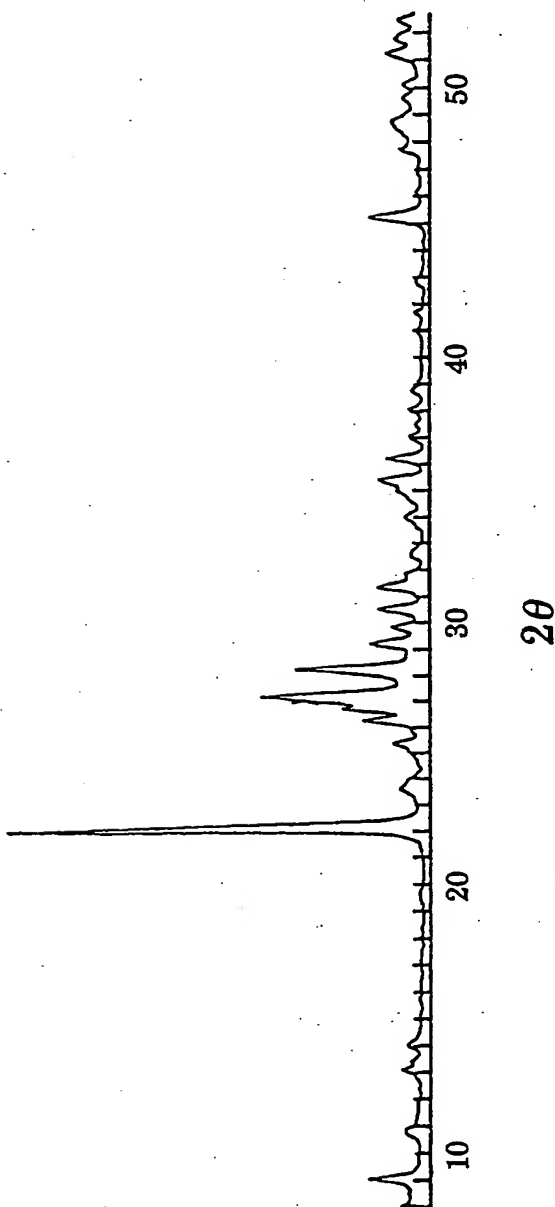


FIG.4

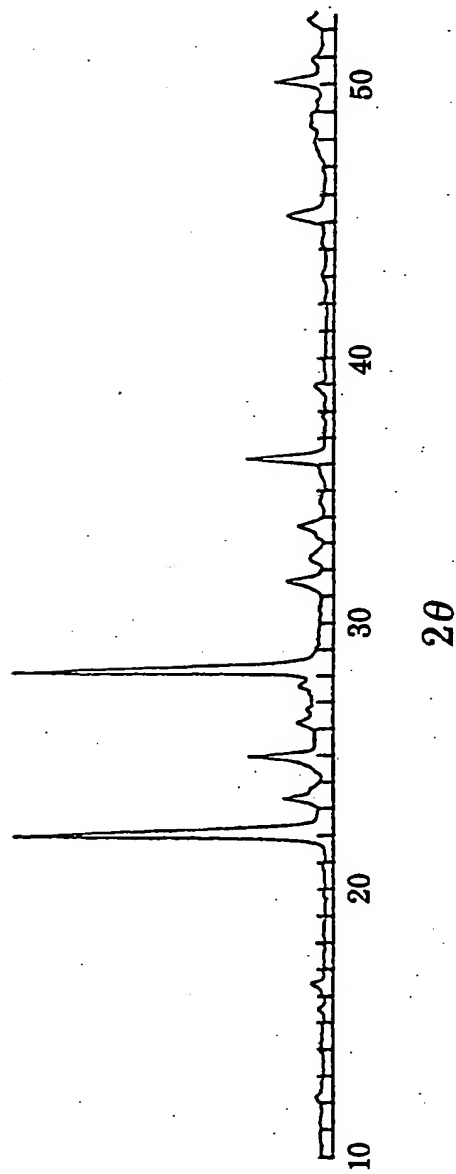


FIG.5

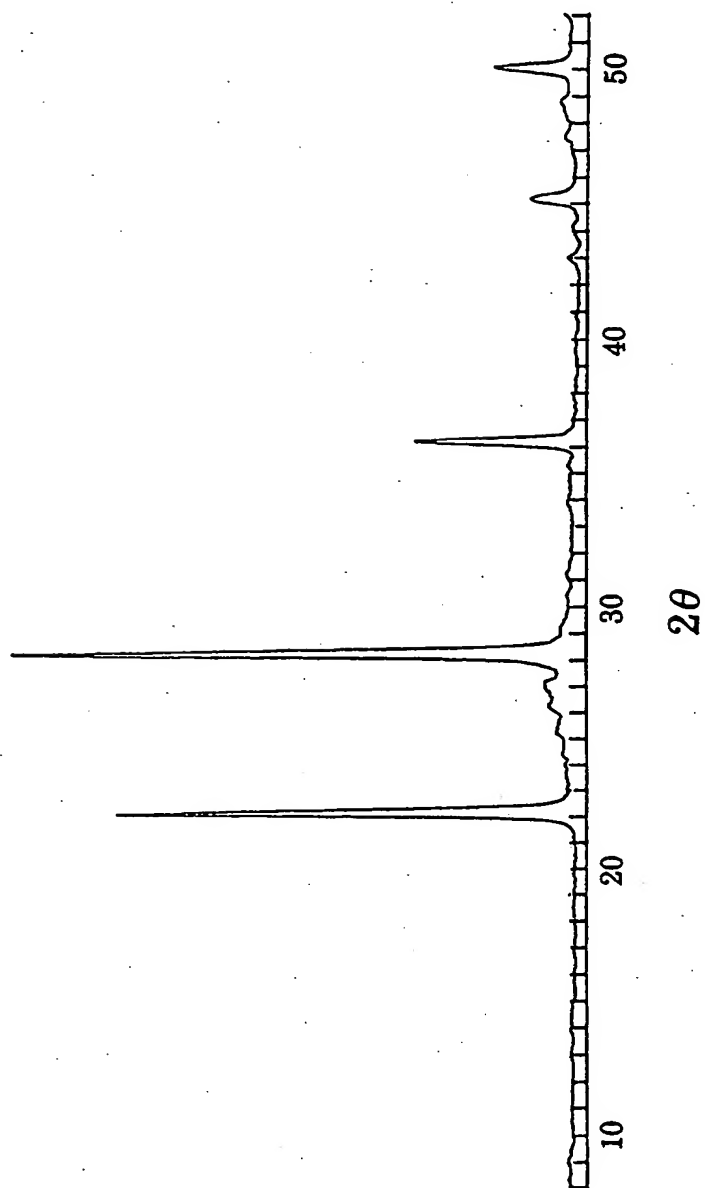


FIG. 6

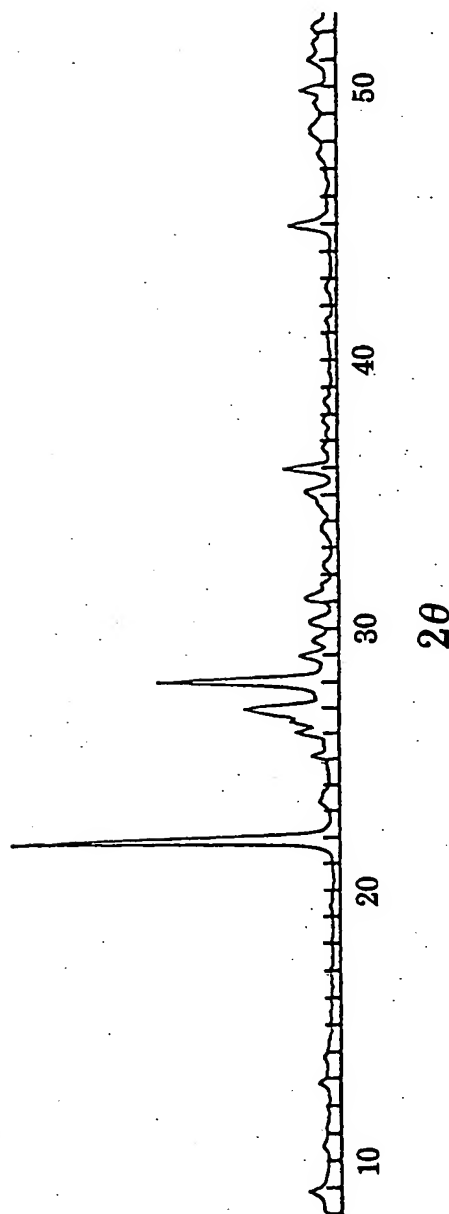


FIG. 7

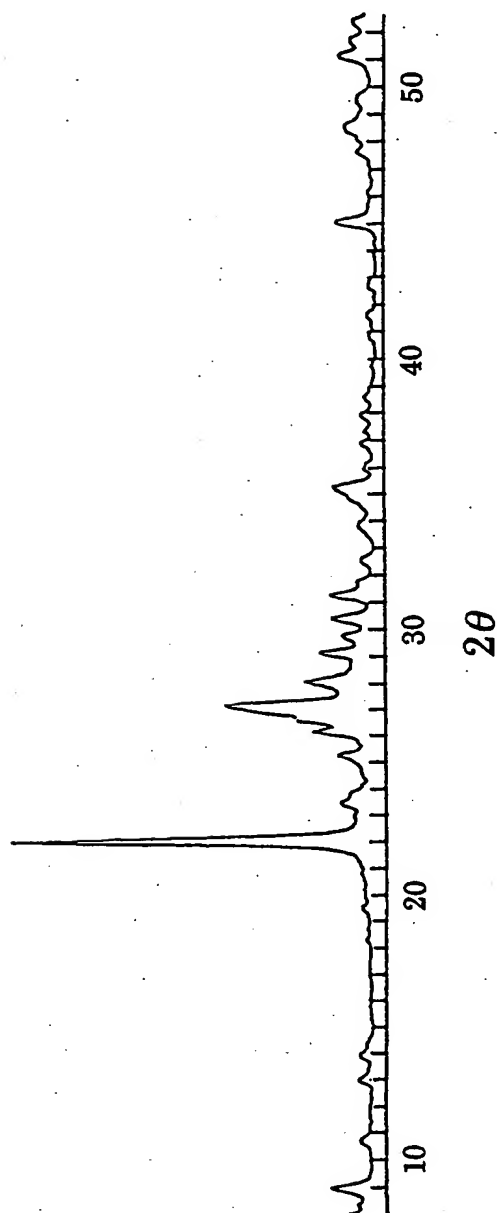


FIG. 8

